

ДООРДОВИКСКИЕ ФОСФОРИТЫ И ПАЛЕООКЕАНОГРАФИЯ: КРАТКИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС В СИСТЕМАТИКУ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2017 г. А. В. Маслов

Институт геологии и геохимии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Вонсовского, 15
E-mail: amas2004@mail.ru

Поступила в редакцию 9.11.2015 г.

Принята к печати 28.03.2016 г.

Настоящая публикация представляет собой обзор систематики редкоземельных элементов в доордовикских фосфоритах разных регионов мира. На основе анализа значительного банка данных показано, что в настоящее время не существует универсальных параметров, руководствуясь которыми можно было бы в той или иной степени однозначно судить о седиментационных и диагенетических обстановках формирования фосфоритов, в первую очередь – редокс-обстановках. Любые реконструкции этого плана нуждаются в тщательном анализе как геологических фактов, так и обширной и разнообразной геохимической информации.

Ключевые слова: *фосфориты, систематика РЗЭ, нижний протерозой, рифей, эдиакарий, венд, кембрий.*

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что образование фосфоритов имеет часто достаточно кратковременный характер, но масштаб этих событий, как правило, глобальный [23, 31, 69, 77]. Небольшие эпизоды фосфатонакопления известны как в верхнерифейских (в интервале 850–635 млн лет), так и более древних последовательностях (раннепротерозойских, ранне- и среднерифейских), тогда как существенно более крупные эпохи фосфатонакопления имели место в самом конце позднего рифея и в венде (между 635 и 541 млн лет), особенно в Южном Китае [31, 63, 77]. Систематика редкоземельных элементов (РЗЭ) в фосфоритах широко используется для расшифровки обстановок их формирования, понимания процессов фосфатонакопления вообще и решения ряда других генетических проблем [24, 44, 55, 56, 65, 76, 81]. В последние 12–15 лет данные по РЗЭ-систематике фосфоритов широко привлекаются для решения проблемы перехода от океана с широким распространением/доминированием восстановительных вод к (в той или иной мере) оксигенизированному океану [36, 62, 77, 78, 81, 82 и др.], таким образом, их анализ приобретает и палеоокеанографический аспект. Считается, что биогенные фосфаты позволяют получить более точные данные об обстановках накопления как собственно фосфоритов, так и вмещающих их осадков, поскольку аутигенный апатит менее, чем кальцит, чувствителен к различным низкотемпературным диагенетическим процессам.

По [70] наиболее общими особенностями распределения РЗЭ в морских фосфоритах являются, во-первых, подобие нормированных на глинистый сланец (в последние годы в основном это постархейский средний австралийский глинистый сланец, РААС) спектров РЗЭ спектру лантаноидов в морской воде с отрицательной Се аномалией и обогащением ТРЗЭ, во-вторых, плоское/“сланцевое” распределение РЗЭ, свойственное фосфатным стяжениям миоцена и более молодым образованиям у побережий Южной Африки и Южной Америки, в-третьих, почти для всех домезозойских фосфоритов характерны выраженные отрицательные Се аномалии и деплетирование ТРЗЭ¹ [4, 44 и др.], в-четвертых, фосфатные корки и стяжения, ассоциирующие с Fe-Mn конкрециями и корками, могут содержать положительную Се аномалию [51].

Основной целью этого обзора являлись суммирование сведений об особенностях распределения лантаноидов в фосфоритах разных стратиграфических уровней (от раннего протерозоя до кембрия² включительно) и демонстрация тех или иных возможно-

¹ Все сказанное привело ряд авторов к предположению, что РЗЭ-систематика “древних фосфоритов” отражает состав домезозойской морской воды [44, 56, 75].

² Как ни парадоксально об этом писать, но, будучи подготовленной в рамках исследований по проекту РФФИ “Котлинский биогеоценотический кризис на границе венда и кембрия: сообщества мягкотелых организмов и изменяющиеся параметры среды обитания”, настоящая статья не преследовала цель дать обзор РЗЭ-систематики всех, в том числе фанерозойских, фосфоритов.

стей использования РЗЭ-систематики фосфоритов для палеоокеанографических исследований.

При знакомстве с текстом и анализе всей приведенной в нем многоплановой информации следует иметь в виду, что определение содержаний РЗЭ в фосфоритах в разные годы проводилось разными аналитическими методами. В 1970–1980 гг. использовались рентгенофлуоресцентный и нейтрон-активационный анализы, а с начала 1990-х гг. – метод ICP-MS. **Указанные методы позволяют анализировать как породу в целом, так и слагающие ее минералы.** Как следствие, содержания РЗЭ, приведенные в разных публикациях, в существенной степени зависят от способа пробоподготовки и “доступа” исследователя к тому или иному оборудованию. Как подчеркнуто рецензентом, “...учитывая минеральную неоднородность фосфоритов, нежелательно сравнивать табличные данные, полученные в разные годы в разных лабораториях без анализа методики пробоподготовки. Это особенно важно при сопоставлении данных работ 1970–1980-х гг. с результатами последнего десятилетия”.

Есть и еще одно обстоятельство, важность которого также подчеркнута рецензентом. Интерпретация геохимических данных некорректна без анализа минерального состава породы. Фосфориты – это биохомогенные осадочные образования, накопление и все последующие трансформации которых более сложны, чем, например, свойственно карбонатным осадкам (см. публикации А.В. Казакова, Г.И. Бушинского, А.В. Ильина, В.Н. Холодова, Г.Н. Батурина, Я.Э. Юдовича и других отечественных и зарубежных авторов). Кристаллизация осадочного апатита происходит не только в ходе седиментации, но и при миграции осадочного вещества, а также в процессах диагенеза. Поэтому помимо морской воды апатит взаимодействует с разными типами вод/флюидов. Более того, фосфорит как порода содержит не только аутигенный апатит, но и ряд других фосфат-содержащих минералов (в том числе обломочных). Вследствие сложного генезиса и полиминерального состава фосфоритов распределение РЗЭ в апатите не во всех случаях наследует спектры РЗЭ среды седиментации. Более того, даже для диагенетического/аутигенного апатита оно в существенной степени зависит от силикокластических (глинистой, туфогенной и т.п.) примесей и биогенной (бактериальной) активности в поровых водах осадка.

СУММАРНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РЗЭ И СПЕКТРЫ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ³

В середине 1980-х гг. в зарубежной геологической литературе появились представления о

³ Общий вид спектров распределения РЗЭ в фосфоритах описывается рядом параметров. Они имеют следующий вид – La_{sh}/Sm_{sh} , Er_{sh}/Lu_{sh} , Dy_{sh}/Sm_{sh} , Ce_{sh}/La_{sh} , La_{sh}/Nd_{sh} – или рассчитываются по формулам: $Eu/Eu^* = Eu_{sh}/(Sm_{sh} \times Gd_{sh})^{0.5}$,

том, что распределение РЗЭ в морских аутигенных карбонатных минералах и фосфатах наследует РЗЭ-систематику морской воды⁴, из которой они формировались [33, 70, 72, 76]. Одной из часто цитируемых работ по данному вопросу является статья [44], посвященная “древним”, венд-раннекембрийским, фосфоритам. В ней показано, что большинство из них обладают РЗЭ-систематикой, в целом сходной с распределением РЗЭ в морской воде, но обеднены ТРЗЭ.

Вариации общего содержания РЗЭ, как и содержаний отдельных элементов, в “древних” фосфоритах весьма существенны. Так, $\Sigma PZ\bar{E}$ в бесструктурных фосфоритах Хубсугульского бассейна составляет ~15 г/т, тогда как в зернистых разностях достигает 650 г/т. При нормировании на глинистые сланцы хубсугульские фосфориты имеют отрицательную *Се аномалию* и умеренно деплетированы ТРЗЭ. Зернистые фосфориты бассейна Янцзы (Южный Китай) содержат, по данным [44], от 100 до 250 г/т РЗЭ; они также обладают отрицательной *Се аномалией* и деплетированы ТРЗЭ. Примерно такое же распределение РЗЭ свойственно зернистым фосфоритам бассейна Каратау, а $\Sigma PZ\bar{E}$ в них варьирует от 180 до 520 г/т. В фосфатных конкрециях неопротерозойской формации Villa Monica (Аргентина) общее содержание РЗЭ варьирует от 311 до 1010 г/т, а максимальная величина $\Sigma PZ\bar{E}$ в фосфоритах Cerro Negro (там же) достигает 1470 г/т [41].

Формирование фосфоритов в самом общем виде происходит как за счет прямого осаждения фосфата на поверхности раздела вода–осадок (бесструктурные фосфориты), так и при диагенезе осадков (зернистые фосфориты) [44 и др.]. Быстрое захоронение сингенетического фосфата при формировании афанитовых фосфоритов препятствует вхождению в него РЗЭ. Зернистые фосфориты считаются в основном диагенетическими образованиями [20, 68]. Рост фосфатных зерен и конкреций происходит ниже поверхности раздела вода–осадок на глубинах $n \times 0.1 - n \times 1$ м во время субокисного диагенеза богатых органикой глинистых осадков. Однако тот факт, что суммарное содержание лантаноидов в фосфатных конкрециях часто на один-два порядка выше, чем в “обычных” глинистых породах, где $\Sigma PZ\bar{E}$ в свою очередь существенно (на несколько порядков) выше, чем в морской воде, предполагает, что обогащение морского диагенетического апатита редкоземельными элементами должно быть связано с весьма специфическими механизмами.

$Ce/Ce^* = Ce_{sh}/(La_{sh} \times Pr_{sh})^{0.5}$, $Pr/Pr^* = Pr_{sh}/(Ce_{sh}/Nd_{sh})^{0.5}$, $Ce_{аном} = \log(3Ce_{sh}/(2La_{sh} + Nd_{sh}))$, где значок “sh” указывает на нормирование (в данном случае) по РААС.

⁴ Распределение РЗЭ в современной морской воде, нормированное на содержание лантаноидов в глинистых породах, характеризуется обогащением ТРЗЭ и дефицитом *Се относительно La и Pr или Nd*.

После образования зерна фосфоритов могут подвергаться переотложению и накапливаются в понижениях дна [68]. При длительном контакте фосфатных зерен⁵ с морской водой суммарное содержание РЗЭ в них заметно повышается. Таким образом, по мнению А.В. Ильина, морская вода служит непосредственным источником РЗЭ в “древних” фосфоритах, а присущее им деплетирование ТРЗЭ может быть связано с эволюционным трендом РЗЭ в морской воде с течением времени. С этим утверждением, однако, согласны не все специалисты.

В соответствии с представлениями [28, 44, 55, 81] суммарное содержание РЗЭ в фосфоритах, их распределение, наличие или отсутствие Се и Еу аномалий могут быть также индикаторами разнообразных постседиментационных процессов. В наиболее общем случае вариации спектров распределения РЗЭ в фосфоритах подвержены влиянию различных редокс- и рН-характеристик поровых вод, позднедиагенетических, катагенетических и метаморфических процессов, выветривания и др. [17, 25, 28, 33, 56, 61, 62, 67].

Еу аномалия

В морской воде Еу в большинстве случаев не подвержен фракционированию, так как потенциал перехода $\text{Eu}^{+3} \rightarrow \text{Eu}^{+2}$ в существенной степени зависит от температуры [73]. По данным [21], для того чтобы Eu^{+2} был стабильным, требуется температура больше 200°C. Из сказанного следует, что в морских и океанических бассейнах повышенные содержания Eu^{+2} характерны преимущественно для высоковосстановленных гидротермальных флюидов [58 и др.]. Предполагается также, что восстановление Eu^{+3} может иметь место при экстремальном восстановительном диагенезе морских осадков, обогащенных ОВ или находящихся в обстановках с сероводородным заражением [54]. Так, положительными Еу аномалиями обладают сформированные в чрезвычайно выраженных восстановительных обстановках фосфатные конкреции шельфа Намибии (хотя здесь есть и конкреции с отрицательными Еу аномалиями) и фосфориты Перуано-Чилийского шельфа [19].

Се аномалия

Окисление Ce^{+3} до Ce^{+4} сопровождается снижением растворимости и появлением отрицательной Се аномалии. Ряд авторов считает, что отрицательные Се аномалии франколитов наследованы непо-

средственно из морской воды, обладавшей окислительными характеристиками, и, таким образом, Се аномалии могут быть использованы как индикатор палеоокеанических редокс(окислительно-восстановительных)-обстановок [56, 70, 76, 81]. Отсутствие же Се аномалии в фосфоритах является, возможно, индикатором субокисных или аноксических (бескислородных) условий их формирования [33 и др.]. Другие исследователи полагают, что величина Се аномалии контролируется также возрастом водной массы [39], активностью микробных сообществ [59], величиной рН [27] и/или глубиной палеобассейна [64].

Некоторые авторы использовали величину Се аномалии в аутигенных минералах как индикатор окислительно-восстановительных характеристик морской воды на протяжении того или иного промежутка времени [43, 81 и др.]. Так, предполагалось, что значение $\text{Ce}_{\text{аном}} < -0.1$ указывает на окислительные, а $\text{Ce}_{\text{аном}} > -0.1$ является показателем аноксических обстановок [76]. Однако все такого рода исследования наталкивались и продолжают наталкиваться на сложность интерпретации аналитических данных без учета ранне- и позднедиагенетических изменений [39, 56, 70]. Вместе с тем, как полагают авторы [60], значения Се аномалии в апатитах могут рассматриваться как первичные при отсутствии положительной корреляции между указанным параметром и $\text{La}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$ при условии, что $\text{La}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}} > 0.35$. В работе [70] показано, что для фосфоритов, испытавших позднедиагенетические преобразования, характерны выраженные положительные корреляции между Се и Еу аномалиями, с одной стороны, и Се аномалией и $\Sigma\text{РЗЭ}$, с другой, а также отрицательная корреляция между Се аномалией и $\text{Dy}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$.

Отрицательные Се аномалии могут быть в ряде случаев завышены за счет вторичного обогащения La. Для минимизации этого эффекта М. Бай и П. Дульски [22] предложили использовать диаграмму $\text{Pr}/\text{Pr}^* - \text{Ce}/\text{Ce}^*$.

РЗЭ-СИСТЕМАТИКА ДООРДОВИКСКИХ ФОСФОРИТОВ

Этот раздел построен не по стратиграфическому принципу (от более древних объектов к более молодым), а по времени публикации той или иной работы, что позволяет видеть эволюцию взглядов исследователей. Рассчитанные нами по приводимым в рассматриваемых далее работах аналитическим данным значения Eu/Eu^* , Ce/Ce^* , $\text{La}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$, $\text{Er}_{\text{sh}}/\text{Lu}_{\text{sh}}$, $\text{Dy}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$, $\text{Ce}_{\text{аном}}$, Pr/Pr^* , $\text{La}_{\text{sh}}/\text{Nd}_{\text{sh}}$ и $\text{Ce}_{\text{sh}}/\text{La}_{\text{sh}}$ для спектров РЗЭ фосфоритов суммированы в табл. 1.

Так, в работе [66] можно найти сведения о содержании РЗЭ в U- и апатит-содержащих метаосадочных породах (метакarbonатные и метатерригенные образования, апатит-кварц-полевошпатовые

⁵ Наблюдения в Хубсугульском фосфоритовом бассейне позволили сделать вывод, что бесструктурные фосфориты накапливались в относительно глубоководных обстановках, тогда как зернистые – ближе к берегу [4, 44]. Величина отрицательной Се аномалии в фосфоритах указанного бассейна возрастает от мелководных к глубоководным фациям.

Таблица 1. Основные параметры спектров РЗЭ фосфоритов разных объектов, нормированных на средний постархейский австралийский глинистый сланец
Table 1. Main parameters of the REE spectra in phosphates of various objects, normalized by the average Post-Archean Australian shale

Источник	Объект исследования	N	Параметры спектров лантаноидов								
			Eu/Eu*	Ce/Ce*	La _{sh} /Sm _{sh}	Er _{sh} /Lu _{sh}	Dy _{sh} /Sm _{sh}	Ce _{аном}	Pr _{sh} /Pr _{sh}	La _{sh} /Nd _{sh}	Ce _{sh} /La _{sh}
[66]	Апатит-содержащие метасадочные породы, Финляндия	13	—	—	0.85 ± 0.33 $0.35-1.38$	—	—	—	—	—	0.53 ± 0.25 $0.14-0.87$
[38]	Фосфориты Palang, Северная Швеция	1	1.095	—	0.419	1.384	1.577	-0.291	—	0.562	0.644
[36]	Фосфориты Bassar, Западная Африка	4	1.05 ± 0.01 $1.04-1.05$	—	0.49 ± 0.02 $0.46-0.52$	1.67 ± 0.16 $1.46-1.80$	1.37 ± 0.15 $1.23-1.52$	0.14 ± 0.05 $0.09...0.20$	—	0.71 ± 0.03 $0.68-0.74$	1.59 ± 0.18 $1.40-1.84$
[4, 44]	Фосфориты Namei, Западная Африка	1	0.99	—	0.44	1.28	1.41	-0.06	—	0.72	0.99
	Фосфориты Fersiga, Западная Африка	2	1.58	—	0.78	1.63	1.51	-0.07	—	0.91	0.9
	Хубсугульский бассейн, Монголия	7	1.19 ± 0.14 $1.06-1.46$	0.49 ± 0.15 $0.25-0.67$	0.74 ± 0.18 $0.49-1.05$	2.54 ± 0.36 $2.03-3.01$	1.10 ± 0.33 $0.66-1.63$	-0.37 ± 0.15 $-0.69...-0.25$	1.31 ± 0.29 $0.96-1.84$	0.72 ± 0.08 $0.58-0.82$	0.51 ± 0.15 $0.22-0.69$
	Бассейн Янцзы, Китай	6	1.13 ± 0.26 $0.93-1.62$	0.37 ± 0.08 $0.29-0.53$	1.31 ± 0.24 $0.86-1.52$	2.32 ± 0.51 $1.66-3.06$	1.31 ± 0.22 $0.97-1.59$	-0.52 ± 0.11 $-0.62...-0.30$	1.34 ± 0.14 $1.11-1.52$	1.41 ± 0.15 $1.18-1.63$	0.28 ± 0.08 $0.22-0.44$
[70]	Каратауский бассейн	5	1.01 ± 0.10 $0.86-1.09$	0.35 ± 0.03 $0.31-0.38$	0.91 ± 0.13 $0.78-1.09$	4.06 ± 2.65 $1.95-7.81$	1.09 ± 0.27 $0.72-1.47$	-0.51 ± 0.03 $-0.55...-0.47$	1.40 ± 0.10 $1.24-1.53$	1.03 ± 0.11 $0.93-1.21$	0.31 ± 0.03 $0.26-0.35$
	Южный Китай, базальные слои кембрия, разрез Meishucun	12	0.83 ± 0.17 $0.51-1.01$	0.56 ± 0.16 $0.33-0.78$	1.03 ± 0.41 $0.30-2.03$	2.08 ± 0.43 $1.38-2.70$	1.52 ± 0.28 $1.12-2.05$	-0.31 ± 0.15 $-0.55...-0.14$	1.21 ± 0.11 $1.09-1.44$	1.07 ± 0.31 $0.42-1.74$	0.53 ± 0.24 $0.26-1.06$
	Южный Китай, базальные слои кембрия, разрез Maiping	2	1.07 ± 0.03 $1.05-1.10$	0.33 ± 0.09 $0.25-0.42$	0.85 ± 0.12 $0.76-0.99$	1.36 ± 0.02 $1.34-1.38$	1.79 ± 0.18 $1.60-1.96$	-0.54 ± 0.12 $-0.66...-0.42$	1.51 ± 0.16 $1.34-1.67$	0.97 ± 0.13 $0.88-1.11$	0.30 ± 0.09 $0.21-0.40$
[35]	Нагорная свита, верхний венд, Подоллия	1	1.05	—	0.03	—	—	—	—	0.08	2.85
[28]	Лежская свита, ранний кембрий, Московская синеклиза	1	0.85	—	0.27	—	—	—	—	0.4	1.52
	Непейцинская свита, поздний венд, Московская синеклиза	1	1.03	—	0.46	—	—	—	—	0.56	1.22
	Серия Визингс, верхний протерозой, Швеция	1	0.83	—	0.15	—	—	—	—	0.25	1.78
	Нижняя часть формации Душаньто, Южный Китай	1	0.99	—	0.25	—	—	—	—	0.38	1.61
	Нижний фосфоритовый пласт, фомация Душаньто, карьер Beidoushan	5	0.97 ± 0.05 $0.91-1.04$	0.90 ± 0.02 $0.87-0.92$	0.59 ± 0.07 $0.51-0.68$	1.64 ± 0.12 $1.44-1.73$	1.50 ± 0.10 $1.40-1.64$	-0.08 ± 0.01 $-0.09...-0.06$	0.97 ± 0.01 $0.96-0.99$	0.72 ± 0.10 $0.64-0.86$	0.95 ± 0.07 $0.86-1.02$
	Верхний фосфоритовый пласт, фомация Душаньто, карьер Yingping	4	0.89 ± 0.05 $0.85-0.96$	0.67 ± 0.07 $0.59-0.77$	0.38 ± 0.05 $0.33-0.42$	2.10 ± 0.04 $2.05-2.14$	1.43 ± 0.05 $1.37-1.49$	-0.22 ± 0.04 $-0.27...-0.16$	1.11 ± 0.06 $1.01-1.16$	0.61 ± 0.06 $0.52-0.66$	0.74 ± 0.08 $0.63-0.83$
	Фосфориты, формация Душаньто	6	1.20 ± 0.18 $1.02-1.45$	0.78 ± 0.11 $0.64-0.87$	0.85 ± 0.25 $0.64-1.18$	1.42 ± 0.22 $1.16-1.69$	1.14 ± 0.23 $0.93-1.44$	-0.14 ± 0.06 $-0.22...-0.08$	1.04 ± 0.07 $0.98-1.13$	0.89 ± 0.16 $0.78-1.11$	0.77 ± 0.15 $0.58-0.89$
	Стрельногорская свита	2	1.55	—	0.26	—	—	—	—	0.44	1.18
	Месторождение Хара-Нур, Боксон-Хубсугульский бассейн	2	1.29	0.78	0.73	1.19	1.33	-0.26	1.16	0.83	0.62
	Д.В. Гражданкин, К.Е. Наговицин [3] [14]	Хубсугульское месторождение, там же	7	1.15 ± 0.24 $0.83-1.57$	0.44 ± 0.17 $0.20-0.62$	0.80 ± 0.19 $0.58-1.10$	1.41 ± 0.49 $0.79-2.42$	1.17 ± 0.19 $0.97-1.37$	-0.44 ± 0.21 $-0.77...-0.26$	1.31 ± 0.21 $1.09-1.69$	0.79 ± 0.15 $0.64-1.03$
	Месторождение Бурен-Хан, там же	14	1.82 ± 0.96 $1.23-4.88$	0.35 ± 0.15 $0.21-0.59$	0.88 ± 0.24 $0.62-1.27$	1.39 ± 0.20 $1.09-1.66$	1.37 ± 0.36 $0.89-2.06$	-0.56 ± 0.19 $-0.77...-0.28$	1.42 ± 0.23 $1.10-1.67$	0.85 ± 0.17 $0.62-1.07$	0.33 ± 0.17 $0.17-0.58$

Таблица 1. Окончание
Table 1. Ending

Источник	Объект исследования	N	Параметры спектров лантаноидов								
			Eu/Eu*	Ce/Ce*	La ₉₀ /Sm ₉₀	Er ₉₀ /Lu ₉₀	Dy ₉₀ /Sm ₉₀	Ce _{аном}	Pr ₉₀ /Pr ₉₀	La ₉₀ /Nd ₉₀	Ce ₉₀ /La ₉₀
[48]	Фосфориты Songai, бассейн Bi-jawar	2	1.57	0.71	0.82	0.96	2.81	-0.21	0.77	0.94	0.64
	Фосфориты Gotakalan, бассейн Bijawar	1	1.69	0.7	0.5	1.54	1.43	-0.23	0.79	0.68	0.69
	Фосфориты Pisanagi, бассейн Bi-jawar	3	1.63 ± 0.07 $1.59-1.71$	0.76 ± 0.02 $0.74-0.78$	0.95 ± 0.087 $0.32-1.94$	1.28 ± 0.05 $1.24-1.33$	1.57 ± 0.53 $1.05-2.12$	-0.19 ± 0.01 $-0.2...-0.17$	0.80 ± 0.07 $0.74-0.88$	0.91 ± 0.48 $0.51-1.43$	0.72 ± 0.13 $0.58-0.84$
[41]	Фосфориты Tori, бассейн Bijawar	5	1.74 ± 0.09 $1.62-1.82$	0.79 ± 0.02 $0.76-0.83$	0.51 ± 0.29 $0.28-1.01$	1.44 ± 0.29 $1.17-1.89$	1.24 ± 0.11 $1.09-1.36$	-0.16 ± 0.02 $-0.19...-0.14$	0.91 ± 0.10 $0.76-1.01$	0.64 ± 0.25 $0.41-1.07$	0.86 ± 0.12 $0.67-0.97$
	Формация Villa Monica	4	1.23 ± 0.15 $1.01-1.37$	0.99 ± 0.04 $0.95-1.04$	0.29 ± 0.15 $0.14-0.50$	1.82 ± 0.32 $1.48-2.22$	1.19 ± 0.21 $0.88-1.31$	-0.05 ± 0.04 $-0.11...-0.03$	1.01 ± 0.03 $0.96-1.05$	0.44 ± 0.17 $0.29-0.68$	1.32 ± 0.17 $1.09-1.49$
	Формация Sego Negro	3	1.09 ± 0.10 $1.00-1.20$	0.70 ± 0.02 $0.68-0.73$	0.57 ± 0.11 $0.46-0.68$	1.30 ± 0.13 $1.15-1.40$	1.18 ± 0.08 $1.13-1.27$	-0.18 ± 0.02 $-0.19...-0.16$	1.13 ± 0.043 $1.12-1.13$	0.73 ± 0.11 $0.62-0.83$	0.75 ± 0.07 $0.71-0.83$
[82]	Нижний кембрий, Южный Кинтай, фосфориты с распределением РЗЭ, подобным морской воде	6	1.22 ± 0.12 $1.09-1.43$	0.42 ± 0.02 $0.39-0.44$	1.56 ± 0.35 $1.12-1.92$	1.15 ± 0.03 $1.10-1.19$	2.65 ± 0.16 $2.38-2.82$	-0.49 ± 0.03 $-0.53...-0.45$	1.07 ± 0.05 $1.00-1.15$	1.62 ± 0.31 $1.23-1.92$	0.28 ± 0.03 $0.25-0.33$
	Нижний кембрий, Южный Кинтай, фосфориты с распределением РЗЭ, трансформированным в дианезе	7	1.11 ± 0.15 $0.93-1.40$	0.53 ± 0.03 $0.48-0.56$	0.88 ± 0.22 $0.54-1.27$	1.46 ± 0.07 $1.38-1.59$	1.62 ± 0.25 $1.11-1.88$	-0.35 ± 0.03 $-0.39...-0.33$	1.08 ± 0.06 $0.99-1.18$	0.99 ± 0.22 $0.64-1.39$	0.45 ± 0.04 $0.38-0.49$
[78]	Формация Доушаньто, разрез Zhangsiping, фосфатная фаза из доломстоунов	6	1.00 ± 0.03 $0.95-1.02$	0.74 ± 0.09 $0.67-0.91$	0.61 ± 0.18 $0.45-0.84$	1.89 ± 0.76 $0.59-2.67$	1.00 ± 0.10 $0.84-1.11$	-0.73 ± 0.72 $-1.90...-0.05$	1.14 ± 0.09 $0.98-1.25$	0.70 ± 0.17 $0.54-0.95$	0.82 ± 0.05 $0.76-0.89$
	Там же, фосфатная фаза из фосфоритов	4	0.96 ± 0.04 $0.93-1.01$	0.69 ± 0.04 $0.65-0.73$	0.51 ± 0.08 $0.45-0.62$	2.25 ± 0.37 $1.93-2.62$	1.05 ± 0.24 $0.75-1.29$	-0.30 ± 0.92 $-0.84...1.07$	1.18 ± 0.04 $1.13-1.21$	0.61 ± 0.04 $0.56-0.63$	0.80 ± 0.04 $0.76-0.85$
[47]	Там же, фосфатная фаза из фосфоритов	2	0.84	0.90	1.39	2.08	0.75	-0.11	0.96	1.24	0.81
	Там же, фосфориты	3	0.87 ± 0.04 $0.82-0.90$	1.00 ± 0.03 $0.97-1.02$	0.88 ± 0.04 $0.85-0.92$	1.96 ± 0.24 $1.72-2.20$	0.76 ± 0.03 $0.74-0.79$	-0.09 ± 0.09 $-0.18...0.00$	0.90 ± 0.03 $0.87-0.93$	0.88 ± 0.02 $0.86-0.90$	0.97 ± 0.02 $0.94-0.98$
	Дианегетические апатиты, заонежская свита	85	2.04 ± 0.98 $0.58-5.52$	0.65 ± 0.05 $0.50-0.81$	0.54 ± 0.19 $0.12-1.12$	-	1.69 ± 0.21 $1.23-2.39$	-0.23 ± 0.05 $-0.39...-0.12$	1.13 ± 0.06 $0.99-1.37$	0.72 ± 0.20 $0.26-1.28$	0.70 ± 0.12 $0.45-1.06$
Собственные данные	Фосфориты зигазино-комаровской свиты, Южный Урал	1	2.38	0.95	0.03	2.89	2.06	-0.25	0.95	0.14	1.75
	Фосфориты керносской свиты, Средний Урал	3	1.36 ± 0.28 $1.11-1.67$	0.91 ± 0.03 $0.89-0.95$	1.09 ± 0.16 $0.92-1.23$	1.14 ± 0.13 $1.01-1.27$	0.78 ± 0.19 $0.59-0.97$	-0.05 ± 0.03 $-0.08...-0.02$	1.02 ± 0.05 $0.97-1.05$	1.24 ± 0.16 $1.06-1.39$	0.84 ± 0.10 $0.75-0.95$

Примечание. В числителе – среднее арифметическое и стандартное отклонение, в знаменателе – минимальное и максимальное значения. N – количество проанализированных образцов, прочерк – значение параметра не рассчитывалось.

Note. In the numerator – the arithmetic mean and standard deviation, in the denominator – the minimum and maximum values. N – number of analysed samples, dash – the value is not calculated.

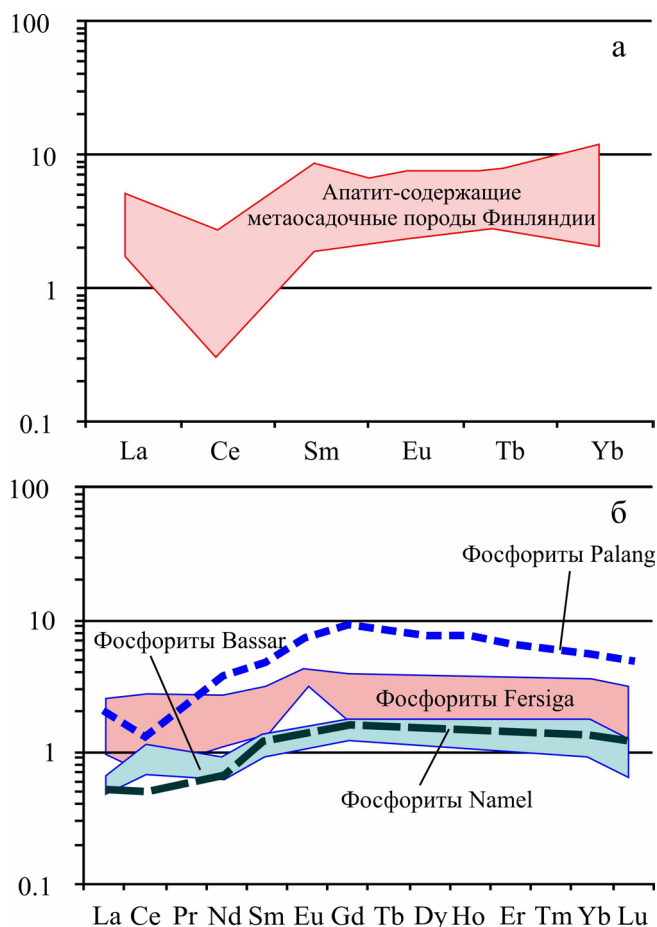


Рис. 1. Распределение нормированных по ПААС лантаноидов в апатит-содержащих метаосадочных породах Финляндии (а), а также фосфоритах Palang и западноафриканских (б).

Fig. 1. Distribution normalized by PAAS lanthanides in apatite-bearing metasedimentary rocks of Finland (a), Palang and West African phosphorites (b).

гнейсы) докембрия (2080–1900 млн лет) Финляндии (Nilsä, Temo, Juva, Näärinki, Noormarkku, Harjakangas, Vihanti, Lapinsaari, Polvijärvi, Haapasaari, Sotkamo, Kokkomäki и другие объекты), которые рассматриваются как производные фосфат-содержащих осадочных и пирокластических отложений. Средние содержания La, Ce, Sm, Eu и Yb в 13-ти F-апатитовых концентратах, по данным инструментального нейтрон-активационного анализа, равны 113, 118, 21, 4.8 и 13.7 г/т соответственно. Среднее значение La_{sh}/Sm_{sh} , нормированное по ПААС [11], в исследованных образованиях составляет 0.85 ± 0.33 (минимум – 0.35, максимум – 1.38), а параметр Ce_{sh}/La_{sh} равен 0.53 ± 0.25 (рис. 1а). В целом распределение РЗЭ в указанных концентратах по данным [66] сходно со спектрами лантаноидов в апатите из фосфоритов формации Bone Valley Флориды и современной океанической воде (в частно-

сти – по наличию отрицательной цериевой аномалии), что, в соответствии с представлениями [40], может рассматриваться как свидетельство сходства их обстановок формирования. Еще один вывод авторов – региональный метаморфизм не оказывает существенного влияния на исходное распределение РЗЭ в апатите.

В статье, посвященной распределению РЗЭ в апатитах и магнетитах железных руд типа Кируна [38], есть сведения о содержании лантаноидов в фосфоритах Palang (Северная Швеция). Указанные фосфориты залегают среди метаосадочных пород и основных вулканитов ятулия (возраст ~2.3–2.1 млрд лет). Вмещающими фосфориты породами являются слюистые сланцы, чередующиеся с кварцитами, филлитами и карбонатными породами. Последние и содержат апатит в виде устойчивых по простиранию прослоев или брекчированных интервалов. Величина La_{cn}/Yb_{cn} ⁶ составляет здесь, по данным [38], ≈ 4 , европиевая аномалия равна –0.28, а параметр Ce/Ce^* , рассчитанный по концентрации La и Nd, –0.41 (вероятно, знаки “–” указывают здесь на отрицательные величины аномалий). В сравнении с ПААС фосфориты Palang, которые можно рассматривать, по всей видимости, как метаосадочные образования, практически лишены европиевой аномалии, значения La_{sh}/Sm_{sh} и Er_{sh}/Lu_{sh} составляют 0.42 и 1.38, параметр $Ce_{аном}$ весьма высокий (–0.29). Нормированный по ПААС спектр распределения лантаноидов в фосфоритах Palang приведен на рис. 1б.

В 1998 г. опубликована статья [36], посвященная палеоокеанографическим и климатическим аспектам формирования раннекембрийских фосфоритов Западной Африки (Bassar, Namel, Fersiga и др.). Фосфориты присутствуют здесь в верхней части отчетливо распознаваемой по всей Западной Африке осадочной последовательности, в основании которой залегают диамиктиты/тиллиты, сменяющиеся выше карбонатными породами с баритом и полосчатыми кремнями с прослоями глинистых сланцев и/или алевролитов. В Восточном Сенегале в кратонном бассейне Таудени карбонатные породы указанной последовательности имеют раннекембрийский возраст. Часто фосфориты ассоциируют со строматолитами, характеризующими начальные этапы трансгрессии. Многие фосфоритовые зерна и интракласты обладают хорошо выраженными признаками микробияльного происхождения. Содержание РЗЭ в апатитах сходно как в строматолитовых, так в онколитовых и зернистых фациях. Нормированные на ПААС спектры РЗЭ имеют плоское или умеренно выпуклое распределение с максимумами для средних и тяжелых РЗЭ и слабой отрица-

⁶ Значок “_{cn}” указывает здесь на нормирование исходных содержаний по хондриту. Авторы цитированной статьи использовали для нормирования данные по хондриту из работы [26].

тельной или выраженной положительной Се аномалией (см. рис. 16). По представлениям [36], апатит западноафриканских раннекембрийских фосфоритов образовывался в бескислородных условиях. Средние значения Eu/Eu^* в фосфоритах Bassar и Namel достаточно близки (1.05 и 0.99), в фосфоритах Fersiga этот параметр варьирует от 1.14 до 2.02. Некоторые отличия присущи и другим параметрам спектров (см. табл. 1), однако наиболее ярким отличием фосфоритов Bassar от двух других рассматриваемых нами объектов является положительная величина $\text{Ce}_{\text{аном}}$ (0.14 ± 0.05); для фосфоритов Namel этот параметр составляет -0.06 , а для фосфоритов Fersiga он равен -0.07 . Таким образом, в соответствии с представлениями [76], фосфориты Namel и Fersiga, а также Bassar накапливались, возможно, в восстановительных обстановках.

В этом же году в материалах Гольдшмидтовской конференции Г. Шилдс и П. Штилле опубликовали заметку, в которой подчеркнули, что Се аномалия в аутигенных морских карбонатах и фосфатах вместе с петрографическими и геохимическими индикаторами играет существенную роль в палеоокеанографических исследованиях. Однако она подвержена модификации уже в субокисных обстановках, что, несомненно, нужно иметь в виду при интерпретации данных о РЗЭ-систематике фосфоритов.

А.В. Ильин опубликовал в 1998 г. в журнале Chemical Geology статью, посвященную РЗЭ-систематике “древних (венд-раннекембрийских) фосфоритов” [44]. Позднее эти материалы без каких-либо заметных трансформаций были включены в монографию [4]. По данным А.В. Ильина, “древние фосфориты” обладают распределением РЗЭ, подобным распределению их в морской воде, но обеднены ТРЗЭ. Вариации общего содержания РЗЭ, как и содержания отдельных элементов, в них весьма существенны. С точки зрения автора, РЗЭ инкорпорируются в фосфатные зерна, обладающие высокими значениями отношения “поверхность/масса”, во время их транспортировки и переотложения. Напротив, быстрое захоронение сингенетично осадочного на поверхности раздела осадок-вода фосфата, что имеет место при формировании бесструктурных фосфоритов, препятствует вхождению в их состав РЗЭ. Еще один вывод автора – систематика РЗЭ в древних зернистых фосфоритах почти неотличима от РЗЭ-систематики их фанерозойских аналогов, что позволяет предполагать формирование их за счет одного и того же механизма. В указанных работах приведена краткая характеристика РЗЭ-систематики более 20 образцов фосфоритов из таких фосфатоносных бассейнов, как Хубсугульский, Янцзы, Каратау, Джорджина, Вольта и др.

В Хубсугульском бассейне присутствуют как зернистые/пеллетовые, так и бесструктурные фосфориты, тогда как в других древних бассейнах эти

разности встречаются достаточно редко. Бесструктурные фосфориты чередуются с прослоями доломитов, а их мономинеральный состав дает основания предполагать, что образование указанного типа фосфоритов происходило непосредственно на границе раздела осадок-вода [44]. Суммарное содержание РЗЭ в фосфоритах Хубсугульского бассейна варьирует от 15 до 650 г/т. Минимальные величины $\Sigma\text{РЗЭ}$ характерны для глубоководных бесструктурных фосфоритов. В раннедиагенетических фосфатных брекчиях сумма лантаноидов возрастает до ~ 35 г/т. Мелкообломочные фосфатные брекчии (более поздние, чем раннедиагенетические) характеризуются величиной $\Sigma\text{РЗЭ} \sim 60$ г/т, тогда как зернистые фосфориты центральной части бассейна обладают на порядок более высокими суммарными содержаниями лантаноидов. Фосфориты имеют отрицательную Се аномалию относительно глинистых сланцев и умеренно деплетированы ТРЗЭ [4, 44]. Выполненные нами по данным А.В. Ильина расчеты основных параметров нормированных по РААС спектров РЗЭ фосфоритов Хубсугульского бассейна показывают, что средняя величина Eu/Eu^* (как для зернистых, так и бесструктурных фосфоритов) составляет 1.19 ± 0.14 , цериевая аномалия выраженная (0.49 ± 0.15) (рис. 2а), отношение $\text{Er}_{\text{sh}}/\text{Lu}_{\text{sh}}$ весьма высокое (~ 2.54), а средняя величина параметра $\text{Ce}_{\text{аном}}$ равна -0.37 (минимум -0.69 , максимум -0.25) (см. табл. 1), что по данным [76] предполагает накопление фосфоритов рассматриваемого бассейна в хорошо аэрируемых обстановках. Как отмечено А.В. Ильиным [44], распределение РЗЭ в фосфоритах Хубсугульского бассейна сопоставимо с тем, что присуще фосфоритам кембрийского бассейна Джорджина (Австралия).

В бассейне Янцзы преобладают зернистые фосфориты, однако есть и своеобразные “желатиновые фосфориты”, сходные по своим особенностям с бесструктурными разностями Хубсугульского бассейна. Суммарное содержание РЗЭ в фосфоритах бассейна Янцзы по данным [44] составляет от 100 до 250 г/т. Все фосфориты обладают отрицательной Се аномалией и деплетированы ТРЗЭ (рис. 2б). Параметр Eu/Eu^* в них примерно такой же, как и в хубсугульских фосфоритах (1.13 ± 0.26). Отношения $\text{La}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$, $\text{Er}_{\text{sh}}/\text{Lu}_{\text{sh}}$ и $\text{Dy}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$ составляют 1.31, 2.32 и 1.31 соответственно. Параметр $\text{Ce}_{\text{аном}}$ превышает пороговое значение (-0.1), разграничивающее фосфориты, накапливавшиеся в хорошо аэрируемых или, напротив, бескислородных обстановках.

В бассейне Каратау распространены в основном зернистые фосфориты. Сумма РЗЭ в них варьирует от 180 до 520 г/т; фосфоритам свойственны отрицательные Се аномалии и определенное обеднение ТРЗЭ (см. рис. 2б). Европиевая аномалия в них фактически не выражена (1.01 ± 0.10), средняя величина отношения $\text{Er}_{\text{sh}}/\text{Lu}_{\text{sh}}$ достигает 4.06 (мини-

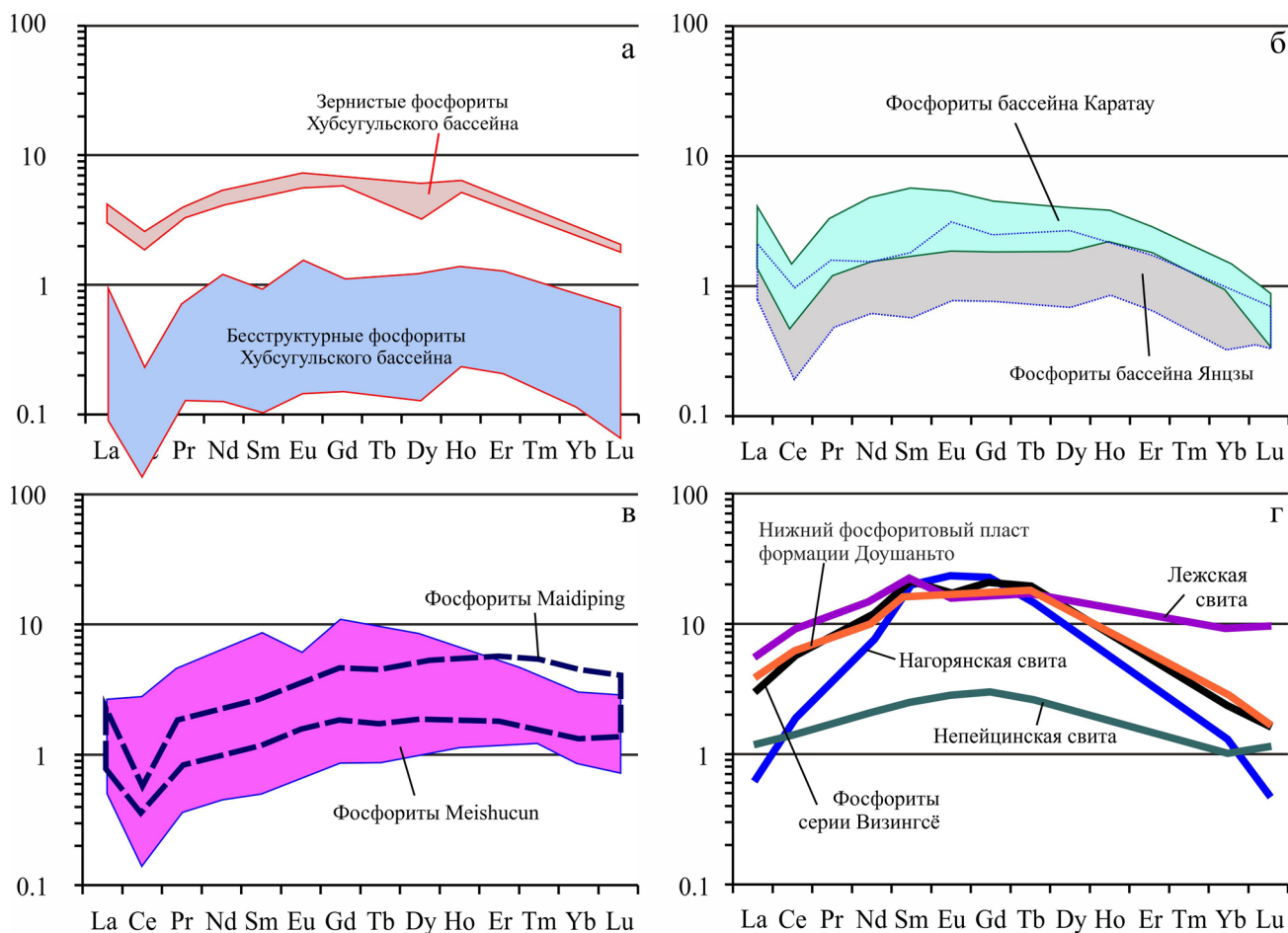


Рис. 2. Спектры нормированных по PAAS лантаноидов в фосфоритах Хубсугульского (а), Янцзы и Каратау фосфоритоносных бассейнов (б), фосфоритах из разрезов Meishucun, провинция Юннань и Maidiping, провинция Сычуань, Китай (в), а также фосфоритах серии Визингсё, формации Доушаньто и ряда свит венда и кембрия Восточно-Европейской платформы (г).

Fig. 2. Normalized by PAAS the REE spectra in phosphorites Khubsugul (a), the Yangtze and the Karatau phosphate-bearing basins (б), phosphorites from Meishucun section Yunnan Province and Maidiping section Sichuan Province, China (в), as well as phosphorites Vizingsë Group, Doushantuo Formation and a number of formations of the Vendian and Cambrian of the East-European platform (г).

мум – 1.95, максимум – 7.81). Среднее значение параметра $Ce_{аном}$ составляет –0.51.

В работе [70] представлены материалы о распределении РЗЭ, а также изотопном составе стронция и серы в фосфоритах базальных слоев кембрия в Южном Китае (провинции Yunnan, Sichuan и Hubei). Эти данные подтверждают представления о том, что зернистые фосфориты подверглись меньшим трансформациям в диагенезе, чем скелетный апатит и другие типы фосфатного вещества. Появление указанной публикации было во многом вызвано увеличением количества работ, посвященных анализу особенностей распределения РЗЭ, $\delta^{13}C_{карб}$ и ряда других параметров фосфатных и карбонатных образований, в которых практически отсутствовали “поправки” на возможное влияние вторичных/постседиментационных изменений [53, 74 и др.]. По

мнению авторов, наблюдающиеся в разрезах кембрия тренды изменения величины Ce аномалии, которые первоначально считались отражением вариаций обстановок накопления осадков, могут быть в действительности обусловлены постседиментационными изменениями. Среди последних – рост общего содержания РЗЭ, изменение степени деплетирования Ce и величины Eu аномалии, а также преимущественное накопление средних РЗЭ. Процессы выветривания могут привести к обеднению ТРЗЭ и появлению положительных аномалий La и Y .

Изученные Г. Шилдсом и П. Штилле фосфориты из разреза Meishucun (провинция Юннань) характеризуются заметной отрицательной европиевой аномалией (0.83 ± 0.17), параметр $Ce/Ce^*_{ср}$ составляет здесь 0.56 ± 0.16 , а параметр $Ce_{аном}$ варьирует от –0.55 до –0.14 (см. табл. 1), позволяя пред-

полагать, что обстановки накопления фосфоритов были окислительными. Фосфориты из разреза Maidiping (провинция Сычуань) не имеют выраженной Eu аномалии ($Eu/Eu^*_{cp} = 1.07 \pm 0.03$), тогда как значение Ce/Ce^* в них изменяется от 0.25 до 0.42. Величина $Ce_{аном}$ варьирует от -0.66 до -0.42 , что при определенных условиях может предположительно указывать на формирование фосфоритов Maidiping в хорошо аэрируемых обстановках. В целом, по ряду параметров нормированные на PAAS спектры распределения РЗЭ в фосфоритах обоих разрезов достаточно близки (рис. 2в).

Результаты исследований Г. Шилдса и П. Штилле показали, что наименее измененные фосфориты из разреза Meishucun имеют сильную отрицательную Ce аномалию. Это в существенной мере сближает свойственное им распределение РЗЭ с возможным распределением лантаноидов в морской воде раннего кембрия. В целом же, однако, вывод авторов пессимистичен – параметр $Ce_{аном}$ в исследованных ими фосфоритах в основном является характеристикой локальных обстановок диагенеза [70].

Анализ распределения РЗЭ в фосфатных конкрециях и различных типах ассоциирующего с ними органического вещества в осадочных последовательностях внутреннего и внешнего шельфа Восточно-Европейской и Китайской платформ, имеющих возраст от позднего неопротерозоя до раннего кембрия (нагорянская, лежская и непейцинская свиты, серия Визингсё, нижний фосфоритовый пласт формации Доушаньто), предпринят в работе [35]. Нормированные по отношению к PAAS спектры распределения РЗЭ в фосфоритах названных литостратиграфических подразделений имеют общую особенность – они существенно обогащены средними РЗЭ и деплетированы как легкими, так и тяжелыми лантаноидами (см. рис. 2г). Значения Eu/Eu^* варьируют от 0.83 (серия Визингсё) до 1.05 (нагорянская свита), параметр La_{sh}/Sm_{sh} составляет 0.03–0.46, столь же низкие величины (0.08–0.56) присущи отношению La_{sh}/Nd_{sh} (см. табл. 1). Авторами рассматриваемой работы установлено отчетливое фракционирование РЗЭ во время диагенетической деградации ОВ: селективный рост содержащий средних РЗЭ в керогене, макрофоссилиях и гуминовых кислотах сопоставим с распределением РЗЭ в ассоциирующих с ними фосфатах. Это позволило сделать вывод о том, что раннедиагенетическое микробальное разложение ОВ не только продуцирует фосфор, но и субокисные геохимические обстановки. Органическое вещество выступает в качестве важного источника РЗЭ для аутигенного апатита, образованного в осадках на небольшой глубине ниже границы раздела вода-осадок.

Годом позже опубликованы результаты исследования РЗЭ-систематики фосфоритов неопротерозойской формации Доушаньто (провинция Guizhou, юго-западный Китай) [28]. Указан-

ная формация содержит два фосфоритовых пласта – нижний и верхний. В верхнем присутствует уникальная ассоциация, возможно, самых ранних в мире метазоа, тогда как в нижнем пласте какие-либо фаунистические находки крайне редки⁷. В фосфатных прослойках и слоях нижнего фосфоритового пласта суммарное содержание РЗЭ варьирует от ~138 до 362 г/т. Для фосфатных обломков и цемента верхнего пласта Σ РЗЭ составляет 57–97 и 19–64 г/т соответственно. В целом же для обломочных фосфоритов с фосфатным цементом величина Σ РЗЭ меняется от 16 до 152 г/т.

Распределение РЗЭ в верхнем пласте примерно такое же, как в большинстве других венд-кембрийских фосфоритов мира ($Eu/Eu^*_{cp} = 0.89 \pm 0.05$, $Ce/Ce^*_{cp} = 0.67 \pm 0.07$, $La_{sh}/Sm_{sh} = 0.38 \pm 0.05$, среднее значение $Ce_{аном} = -0.22 \pm 0.04$; (значения других параметров спектров см. табл. 1, рис. 3а). Систематика РЗЭ в нижнем пласте отличается меньшими величинами отрицательной Ce аномалии и меньшим деплетированием ЛРЗЭ и ТРЗЭ ($Eu/Eu^*_{cp} = 0.97 \pm 0.05$, $Ce/Ce^*_{cp} = 0.90 \pm 0.02$, $La_{sh}/Sm_{sh} = 0.59 \pm 0.07$, среднее значение $Ce_{аном} = -0.08 \pm 0.01$) (см. рис. 3а). Анализ особенностей распределения РЗЭ позволил авторам рассматриваемой работы высказать предположение о том, что фосфориты Доушаньто фиксируют параметры морской воды времени накопления осадков и не подверглись существенным диагенетическим изменениям (так, для них не характерны ни положительная корреляция между Ce/Ce^* и Eu/Eu^* , ни отрицательная корреляция между Ce/Ce^* и величиной $(Dy/Sm)_{PAAS}$, отсутствует также положительная корреляция между Ce/Ce^* и Σ РЗЭ). Согласно [28] величина Er_{sh}/Lu_{sh} , составляющая от 1.64 до 1.78 в нижнем фосфоритовом пласте и от 1.64 до 2.94 в верхнем пласте, принципиально не отличается от значений данного параметра, характерных для кембрийских фосфоритов складчатого пояса Янцзы (1.73–3.37), не испытавших существенного влияния процессов диагенетического обмена ТРЗЭ [70].

Все сказанное позволило авторам работы [28] сделать вывод о том, что распределение РЗЭ в фосфоритах формации Доушаньто отражает особенности редокс-обстановок морской воды времени их формирования. Величина $Ce_{аном}$ в фосфоритах нижнего пласта составляет от -0.08 до -0.04 , а в верхнем фосфоритовом пласте она достигает -0.35 ... -0.15 . В соответствии с представлениями [76], это дает основания считать, на раннем этапе фосфатогенеза в бассейне Доушаньто преобладали аноокисные обстановки, а на позднем они сменились окислительными условиями [28]. Необходимо отметить свойственное фосфоритам Доу-

⁷ По данным изохронного Pb–Pb метода возраст нижней части верхнего пласта фосфоритов формации Доушаньто в районе Weng'an равен 599 ± 4 млн лет [18], а верхней – 576 ± 14 млн лет [29].

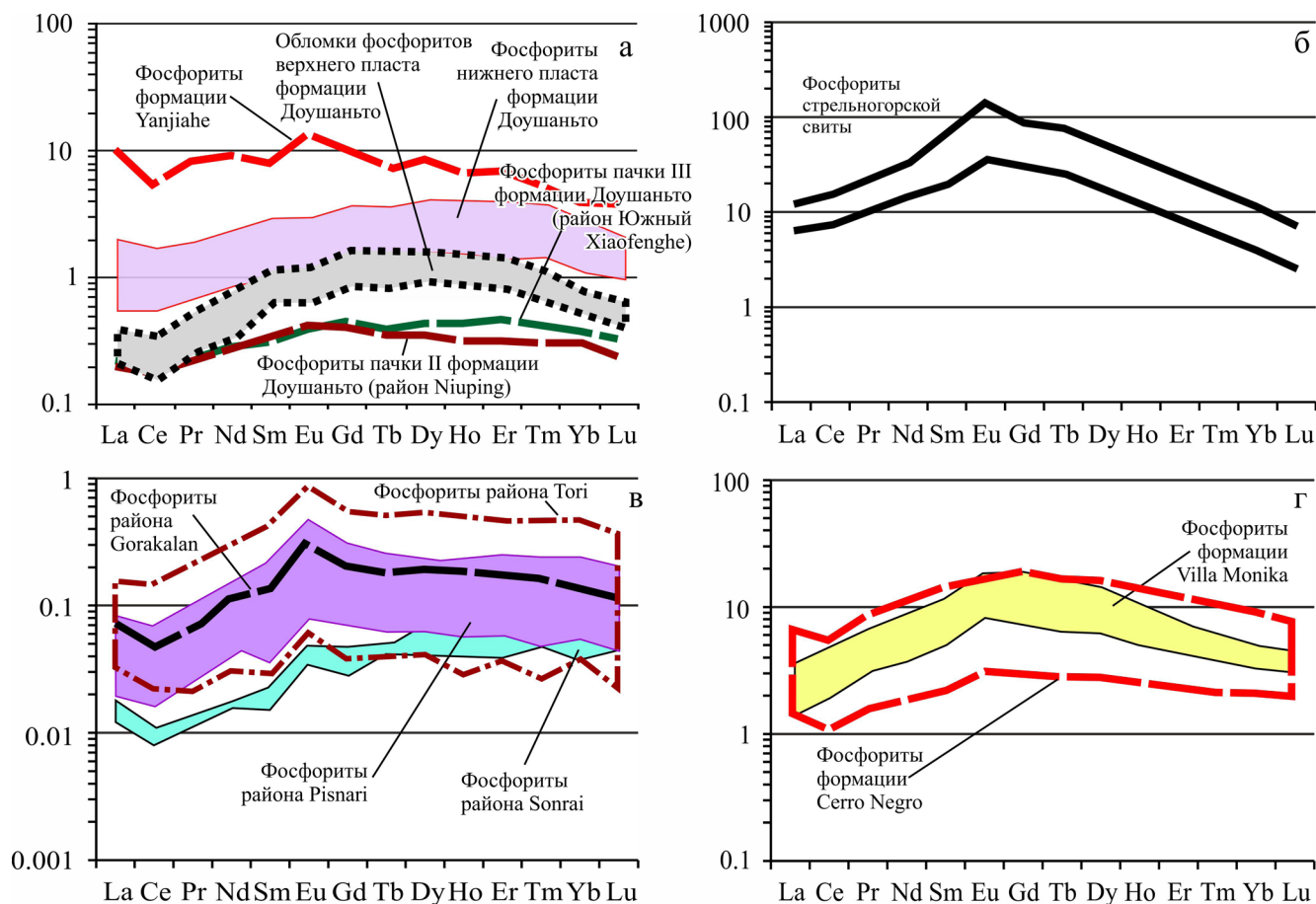


Рис. 3. Распределение РЗЭ в фосфоритах формации Доушаньто (а), фосфоритах стрельногорской свиты (б), фосфоритах бассейна Bijawar (в) и неопротерозойской “системы Tandilia” (г).

Fig. 3. REE distribution in the Doushantuo Formation phosphorites (a), phosphorites Strelnogorskaya formation (б), phosphorites Bijawar basin (в) and Neoproterozoic “Tandilia System” (г).

шаньто некоторое обогащение La, что, как известно [22, 70], может влиять на величину Ce аномалии. Однако при использовании метода [22] видно, что большинство образцов фосфоритов верхнего пласта имеют реальные Ce аномалии. В нижнем пласте фосфоритов все отрицательные Ce аномалии являются, напротив, мнимыми/“виртуальными”. Глинистые сланцы внутри этого пласта не содержат отрицательной Ce аномалии, что, по предположению [28], указывает на преобладание во время их накопления бескислородных обстановок.

С фосфоритами нижнего рудного пласта формации Доушаньто условно можно сопоставить фосфориты пачки II этой же формации, образцы которых отобраны Д.В. Гражданкиным и К.Е. Наговициным в районе Niuping (провинция Hubei, Южный Китай). Средняя величина Σ РЗЭ в них составляет ≈ 185 и ≈ 40 г/т, а значения Ce/Ce^* , $Ce_{аном}$ и Eu/Eu^* равны 0.83 и 0.72, -0.08 и -0.13 , 1.01 и 1.15 соответственно [8]. Фосфориты верхнего рудного пласта (провинция Guizhou, Южный Китай) и пачки III (Southern Xiaofenghe, там же) той же форма-

ции нами также условно принимаются как близкородственные. Свойственные им средние значения Σ РЗЭ равны ≈ 60 и ≈ 45 г/т, а параметры Ce/Ce^* , $Ce_{аном}$ и Eu/Eu^* составляют 0.49 и 0.79, -0.31 и -0.10 , 0.99 и 1.06 (см. рис. 3а).

Интересные сведения о распределении РЗЭ в грунтовых и поверхностных водах суши, имеющие непосредственное отношение к рассматриваемым нами вопросам, приведены в работе [46]. Ее авторы указывают, что концентрации РЗЭ в архейских и протерозойских хемогенных породах обычно используются как индикаторы химического состава докембрийской морской воды. Более того, сходство в распределении РЗЭ в архейских хемогенных породах и современной морской воде привело ряд исследователей к выводу о том, что некоторые породы в разрезах архея являются биохимическими образованиями, накопление которых имело место в сходных с современными мелководно- и прибрежно-морских или приливных обстановках. Подобие спектров распределения РЗЭ в хемогенных породах архея и рифовых микробиалитах голоцена считается некото-

рыми авторами весьма важным аргументом в пользу представлений о существенной микробальной активности в архейских океанах. С этими выводами, однако, контрастирует тот факт, что воды континентов, включая речные и подземные, часто также имеют фракционирование РЗЭ, сходное с тем, что присуще современной морской воде.

В указанной публикации приведены сведения о распределении РЗЭ в грунтовых водах центральной Мексики, весьма сходном с тем, что свойственно водам открытого океана и его прибрежных зон (рис. 4а). С помощью ряда методов статистического анализа авторам удалось показать, что величины нормированной по глинистым сланцам Се аномалии и параметры фракционирования РЗЭ, такие как La_{sh}/Yb_{sh} , Pr_{sh}/Yb_{sh} , Nd_{sh}/Yb_{sh} , Gd_{sh}/Yb_{sh} и другие, грунтовых вод указанного региона сопоставимы/соизмеримы с аналогичными параметрами современной морской воды, на что ранее указывалось и в работах [34, 71]. Более того, за исключением некоторых отличий в величине Ce/Ce^* , не типичной для архейских хемогенных образований, спектры РЗЭ в подземных водах центральной Мексики статистически не отличаются от спектров РЗЭ в хемогенных породах архея, например, в строматолитах Strelley Pool Chert (серия Warrawoona, Австралия) с возрастом около 3.5 млрд лет (рис. 4б). Одним из результатов данного исследования явился вывод о том, что в отсутствии хорошо сохранившихся осадочных текстур и/или данных об изотопном составе Nd считать РЗЭ-систематику архейских хемогенных отложений отражением распределения лантаноидов в древних океанах, по меньшей мере, недостаточно корректно.

В 2007 г. увидела свет статья, посвященная геохимии, в том числе и редкоземельных элементов в фосфатных стяжениях из нижнекембрийской черносланцевой последовательности в горах Mufu, провинция Jiangsu, Восточный Китай [45]. Авторы использовали пошаговое выщелачивание фосфатных нодулей для отделения карбонатной фазы от фосфатных минералов. В результате установлено, что как НАС-, так и НСІ-вытяжки/фракции обладают сходным распределением как концентраций, так и отношений редких элементов и РЗЭ. Такие параметры, как $\Sigma PZЭ$ и содержания ряда RST-элементов (V, Cr, Mo, Ni), характеризуются систематическим увеличением от ядра к краям стяжений, тогда как концентрации U и Mn в большинстве случаев снижаются от краев к центру нодулей (рис. 5). По мнению авторов, фосфатные стяжения образовались ниже стратифицированной водной колонны, а вариации геохимических параметров от ядра к краям нодулей фиксируют изменение редокс-обстановок и состава поровых флюидов во время их роста.

А.В. Ивановская и Ю.Н. Занин [3] привели данные по РЗЭ-систематике двух образцов желваковых фосфоритов стрельногорской свиты среднего

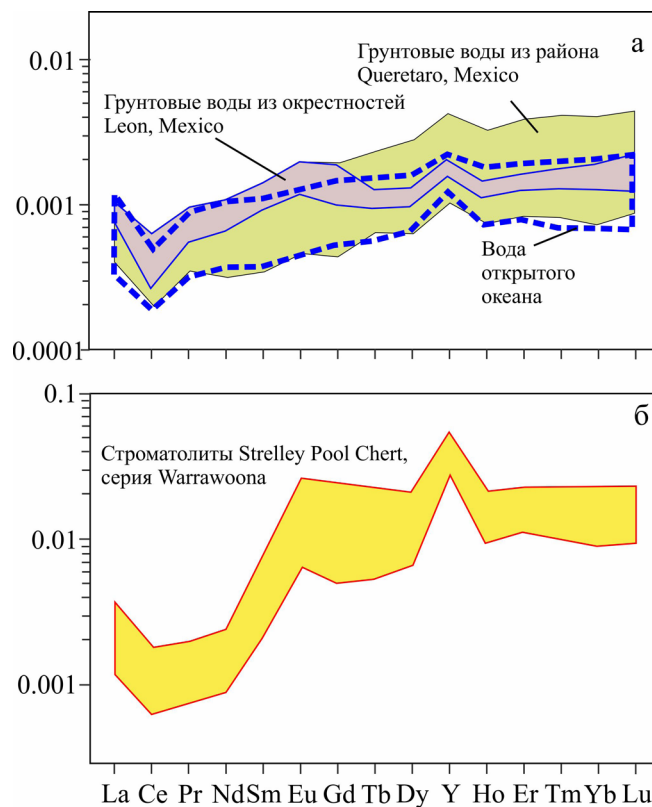


Рис. 4. Распределение РЗЭ в грунтовых водах Центральной Мексики и открытом океане (а) и строматолитах Strelley Pool Chert (б).

Fig. 4. REE distribution in groundwater in Central Mexico and the open ocean (a) and stromatolites Strelley Pool Chert (b).

риффея (Туруханское поднятие). Сложены они преимущественно апатитом. Сумма РЗЭ в фосфоритах варьирует от 1646 до 3978 г/т. Нормирование на глинистые сланцы [65] показывает, что для фосфоритов стрельногорской свиты характерны "...отсутствие отрицательной аномалии по Се и положительная аномалия по Eu, что может указывать на восстановительную обстановку формирования фосфоритов" [3, с. 90]. В то же время существенные отрицательные Yb и La аномалии вместе с рядом других данных позволяют предполагать, что и фосфориты, и вмещающие их образования подверглись заметным трансформациям на стадии глубинного катагенеза-метагенеза. В целом фосфориты стрельногорской свиты обладают значительно повышенными по сравнению с PAAS концентрациями $\Sigma PZЭ$ (см. рис. 3б). Рассчитанные нами по авторским данным величины Eu/Eu^* составляют для них 1.62 и 1.49, значения параметра La_{sh}/Sm_{sh} равны 0.19 и 0.32, а отношение Ce_{sh}/La_{sh} варьирует от 1.13 до 1.23 (см. табл. 1).

Геохимическим особенностям фосфоритов юга Сибири и севера Монголии (Боксон-Хубсугульского

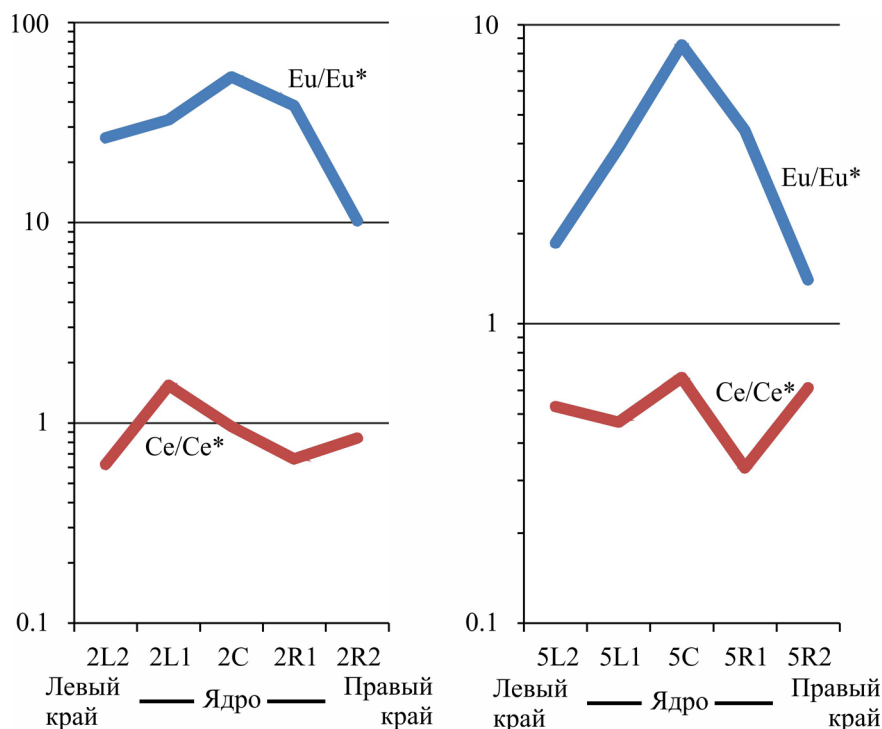


Рис. 5. Вариации значений Eu/Eu^* и Ce/Ce^* в фосфатных стяжениях из нижнекембрийских черных сланцев Восточного Китая.

Fig. 5. Variations of the Eu/Eu^* and Ce/Ce^* values in phosphate nodules from the Lower Cambrian black shale of Eastern China.

и Слюдянского фосфоритоносных бассейнов) посвящены ряд публикаций [12, 13, 30 и др.] и диссертационная работа Т.Ю. Черкашиной [14]. Автором выявлены общие закономерности в распределении петрогенных, рассеянных и редкоземельных элементов в

зависимости от обстановок седиментогенеза и количества рудного компонента в них. Обоснованы различные источники поступления фосфатного вещества в Боксон-Хубсугульский и Слюдянский фосфоритоносные бассейны. Показано, что "... фосфориты Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна имеют близкие геохимические характеристики во всех типах руд и накапливаются в едином осадочном бассейне. Фосфориты Хара-Нурского, Хубсугульского и Буренханского месторождений этого бассейна "имеют однотипный характер распределения... рассеянных (V, Cr, Co, Ni, Sc, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb) и редкоземельных элементов, что является свидетельством накопления в пределах шельфа при пассивном тектоническом режиме". Установлено, что "метафосфориты слюдянской серии характеризуются низкими концентрациями рассеянных и редкоземельных элементов, за исключением V, Ba и Pb. Источником поступления вещества в Слюдянский фосфоритоносный бассейн в основном служили поствулканические подводные гидротермы". С любезного разрешения Т.Ю. Черкашиной мы использовали приведенные в работе [14] аналитические данные по фосфоритам Хара-Нурского (низы верхнего венда), Хубсугульского и Буренханского (томмотский ярус нижнего кембрия) месторождений для построения графиков распределения нормированных по РААС лантаноидов (рис. 6).

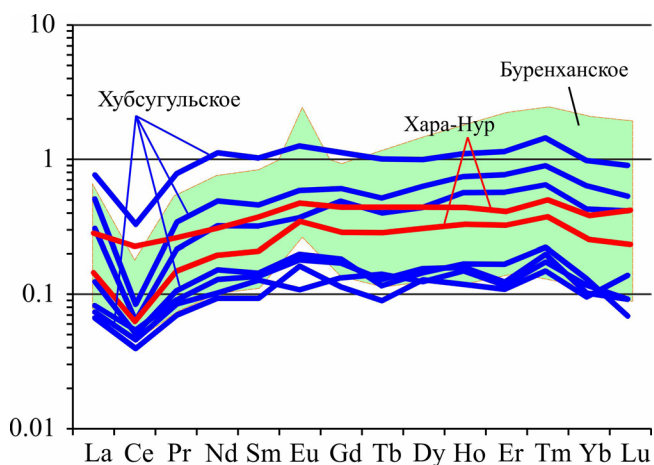


Рис. 6. Распределение РЗЭ в фосфоритах разных месторождений Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна.

Fig. 6. REE distribution in the different phosphorite deposits from the Bokson-Khubsugul phosphorite basin.

Фосфориты месторождения Хара-Нур характеризуются значениями европиевой и цериевой аномалий 1.17–1.41 и 0.66–0.89 соответственно (см. табл. 1). Они в определенной степени деплетированы легкими лантаноидами ($La_{sh}/Sm_{sh\text{ cp}} = 0.73$), а параметр $Se_{аном}$ варьирует от –0.11 до –0.41. Средняя величина европиевой аномалии в фосфоритах Хубсугульского месторождения составляет 1.15 ± 0.24 при разбросе минимальных и максимальных значений от 0.83 до 1.57. Им присуща хорошо выраженная отрицательная Се аномалия, величина которой варьирует от 0.20 до 0.62. Деплетирование легкими лантаноидами в хубсугульских фосфоритах примерно такое же, как и в фосфоритах месторождения Хара-Нур ($La_{sh}/Sm_{sh\text{ cp}} = 0.80 \pm 0.19$). Параметр Se_{sh}/La_{sh} в фосфоритах Хубсугула варьирует в пределах 0.17–0.66, а в фосфоритах месторождения Хара-Нур он составляет 0.43–0.80. Среднее значение $Se_{аном}$ для хубсугульских фосфоритов равно –0.44, при разбросе от –0.26 до –0.77. В соответствии с критериями [76] это позволяет считать, что фосфориты Хубсугульского месторождения формировались в окислительных обстановках. Существенный разброс значений **Eu/Eu*** **присущ фосфоритам** месторождения Бурен-Хан (1.23–4.88), однако, так же как для фосфоритов месторождения Хара-Нур, величины Eu аномалии во всех случаях положительные. Минимальное значение **Се/Се*** составляет здесь 0.21, тогда как максимальное – 0.59. Деплетирование ЛРЗЭ примерно такое же, как и в фосфоритах двух других рассматриваемых нами объектах. Значения $Se_{аном}$ составляют от –0.77 до –0.28 (см. табл. 1), что также предполагает формирование фосфоритов данного месторождения в окислительных обстановках. Это же, как мы видели ранее, следует и из анализа данных, приведенных в работах [4, 44 и др.].

К. Хан с соавторами [48] опубликовали сведения о распределении РЗЭ в палеопротерозойских фосфоритах бассейна Vijawar (штат Уттар Прадеш, Индия), выполненного ниже- (серия Vijawar, **формации Berwar, Sonrai и Solda**) и **верхнепротерозойскими** (серия Vindhyan) **осадочными образованиями**. Фосфориты присутствуют здесь среди отложений формации Sonrai; длина индивидуальных тел фосфоритов варьирует от нескольких метров до 4 км. Это массивные, слоистые или брекчированные породы с прожилками апатита, группирующиеся на нескольких уровнях. Первый уровень представлен массивными и брекчированными фосфоритами, залегающими среди красноцветных сланцев. Второй уровень фосфоритов расположен в основании брекчированных кварцитов и также представлен брекчиями, обломки и цемент в которых имеют фосфатный состав. Фосфориты третьего уровня сопоставимы с фосфоритами первого уровня. Они также представлены массивными или брекчированными породами, обломки в которых сложены

кварцитами, а цементом выступает фосфатное вещество. Наконец, четвертый уровень сложен преимущественно брекчированными фосфоритами, перекрытыми железистыми кварцитами.

Нормализованные по РААС спектры распределения РЗЭ в фосфоритах (см. рис. 3в) демонстрируют заметное обогащение СРЗЭ (средние значения La_{sh}/Sm_{sh} варьируют для фосфоритов разных районов от 0.50 до 0.95), предполагающее, по мнению авторов, фракционирование лантаноидов в морской воде, селективное извлечение их при образовании фосфоритов или адсорбцию на феррооксигидроксидах. Отсутствие корреляции между Se/Se^* (средние значения в пределах 0.71–0.79 для фосфоритов разных районов) и La_N/Sm_N указывает на то, что **Се аномалия отражает распределение РЗЭ в водах/флюидах** в момент формирования фосфоритов. В то же время отсутствие корреляции между величиной Се аномалии и Dy_N/Sm_N , положительная взаимосвязь между **Се/Се*** и **Eu/Eu*** и **слабая отрицательная** корреляция между Се аномалией и $\Sigma РЗЭ$ позволяют предполагать, что масштаб диагенетических трансформаций РЗЭ-систематики фосфоритов был относительно небольшим. В целом, как отмечают К. Хан с соавторами, присущая фосфоритам бассейна Vijawar **положительная Eu аномалия** указывает на восстановительные обстановки их формирования, тогда как отрицательная Се аномалия отражает распределение РЗЭ в морской воде и характерна преимущественно для окислительных обстановок. Общий вывод – фосфориты бассейна Vijawar **формировались в обстановках** варьировавших от окислительных до слабо восстановительных. На это же в определенной мере указывают и рассчитанные нами по аналитическим данным [48] значения $Se_{аном}$ для фосфоритов бассейна Vijawar, изменяющиеся от –0.16 до –0.23.

Вопросы формирования фосфатных скоплений, известных среди отложений неопротерозойской “системы Tandilia” Аргентины, рассмотрены в работе [41]. С указанным литостратиграфическим подразделением связаны два события фосфатогенеза. Первое приурочено к отложениям раннекриогениевой формации Villa Mónica. Второе – к основанию формации Cerro Negro, имеющей, скорее всего, эдиакарский возраст. В фосфатных конкрециях формации Villa Mónica сумма РЗЭ варьирует от 311 до 1010 г/т, а в конкрециях формации Cerro Negro составляет от 290 до 1471 г/т. Нормированные на РААС спектры РЗЭ в фосфоритах обеих формаций близки или незначительно отличаются от тех, что присущи “древним” фосфоритам [44, 49, 50]. Конкреции первого события не имеют Се аномалии, но характеризуются слабой положительной (1.0–1.4) Eu аномалией, что, скорее всего, указывает на восстановительные обстановки морского осадконакопления. Напротив, в фосфоритах формации Cerro Negro **европиевая аномалия отсутствует**. Значе-

ния $\text{Ce}_{\text{аном}}$ в фосфатных конкрециях формации Vila Mónica составляют $-0.09 \dots +0.08$, а в фосфатных стяжениях формации Cerro Negro – $-0.18 \dots -0.06$. В соответствии с представлениями [76] первые формировались в аноксических обстановках, вторые – и в окислительных, и в аноксических.

Анализ временных и пространственных вариаций химического состава морской воды во взаимосвязи с обстановками фосфатогенеза, а также при диагенетических модификациях, на примере мелководных и глубоководных фосфоритов формации Доушаньто и раннекембрийской формации Zhongyicun (Южный Китай), предпринят в публикации [42]. Суммарное содержание РЗЭ в исследованных авторами фосфоритах варьирует от 18 до 657 г/т; повышенные (> 200 г/т) концентрации лантаноидов характерны при этом для фосфоритов, накапливавшихся на больших глубинах. Нормированные на РААС спектры РЗЭ + Y мелководных фосфоритов формации Доушаньто или имеют вид почти плоских кривых, или обладают пологонаклонным (морским, по мнению авторов) распределением. Раннекембрийские фосфориты формации Zhongyicun обнаруживают отчетливые отрицательные Ce и положительные Y аномалии, позволяющие предполагать, что накопление их происходило в обстановках оксигенизированных придонных вод. Спектры распределения РЗЭ + Y этих фосфоритов имеют различное обогащение средними РЗЭ. Им присущи варьирующие по величине Ce аномалии, а также небольшие положительные Eu аномалии. В результате проведенных исследований авторами высказано предположение, что распределение лантаноидов и Y в фосфоритах обеих формаций отражает как первичные, так и вторичные процессы, т.е. и состав морской воды, и диагенетические модификации, а также влияние различных флюидов. Ими также подчеркнуто, что, если считать Ce аномалию индикатором состава морской воды и степени ее окисленности, то полученные результаты могут указывать на расширение в конце неопротероза “седиментационных ниш” с обогащенными кислородом придонными водами.

В статье [82] вновь обсуждается РЗЭ- и Sr-Nd-систематика фосфатных конкреций из нижнекембрийской формации Niutitang (СЗ провинции Hunan, Южный Китай). Указанная формация неогласно перекрывает эдиакарские отложения формаций Dengying и Liuchapo и сложена в основном черными сланцами (общее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ до 15% и более). Среди последних в нижней части формации присутствуют многочисленные стяжения и пласты фосфоритов, Ni-Mo сульфидные руды, кремнистые породы и низкоуглеродистые аргиллиты. Время формирования фосфоритов точно не известно, но, по всей видимости, указанное событие имело место между 532.3 ± 0.7 и 521 ± 5 млн лет. Авторами исследованы два разреза – Sancha, представленный

отложениями склона карбонатной платформы, и Longbizui, в котором преобладают образования относительно глубоководных зон бассейна. Суммарное содержание РЗЭ в фосфатной фракции нодулей из разреза Longbizui составляет 194–561 г/т, а из разреза Sancha варьирует от 158 до 330 г/т; величина $\Sigma\text{РЗЭ}$ в карбонатной фракции значительно ниже (1.7–7.4 г/т). Установлено, что распределение нормированных на РААС лантаноидов в крупных (до 15 см в диаметре) желваках, подобно распределению РЗЭ в морской воде (величина $\text{Dy}_{\text{sh}}/\text{Yb}_{\text{sh}}$ варьирует в них от 0.79 до 0.89, тогда как в современной морской воде этот параметр составляет 0.9–1.1). Для более мелких стяжений свойственно “шляпоподобное” распределение лантаноидов с деплетированием ТРЗЭ (рис. 7а). Так, параметр $\text{Dy}_{\text{sh}}/\text{Yb}_{\text{sh}}$ для фосфоритов из района Longbizui составляет 1.21–1.51, а для разреза Sancha – 1.24–1.39. Фосфатные стяжения со шляпоподобным распределением РЗЭ содержат повышенные концентрации лантаноидов, а также характеризуются более высокими величинами Ce/Ce^* , что указывает, по мнению авторов рассматриваемой нами работы, на заметное диагенетическое их преобразование. Наличие двух типов распределения РЗЭ может быть следствием изменения химического состава поровых вод во время роста стяжений. При этом конкреции с распределением РЗЭ, близким к распределению в морской воде, формировались, очевидно, на более ранних стадиях, чем стяжения другого типа. Средняя величина $\text{La}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$ для них составляет 1.56 ± 0.35 , параметр $\text{Er}_{\text{sh}}/\text{Lu}_{\text{sh cp}}$ равен 1.15 ± 0.03 , а значения $\text{Ce}_{\text{аном}}$ варьируют от -0.53 до -0.45 (см. табл. 1).

Все исследованные образцы обладают отрицательной Ce аномалией (фосфориты Longbizui – 0.31–0.47, фосфориты Sancha – 0.29–0.46). Примечательно, что для ядер наиболее крупных, слабо измененных диагенетическими процессами, фосфатных стяжений присущи хорошо выраженные Ce аномалии (0.31 и 0.29), что предполагает формирование их в окислительных обстановках. Этот вывод, однако, противоречит результатам исследований изотопного состава Mo, Fe и S и анализу распределения RST-элементов, предполагающим, что черные сланцы формации Niutitang накапливались в стратифицированном океане с эвксинными придонными обстановками [52, 70, 79]. Объяснение этого противоречия видится авторам во влиянии повышенных концентраций La, ведущих к завышению величины Ce/Ce^* . Ряд других аргументов также свидетельствует в пользу предположения об изменении первичных/седиментационных значений Ce/Ce^* во время диагенеза.

Большинству фосфатных стяжений из формации Niutitang свойственны также небольшие положительные Eu аномалии. Ядра крупных фосфатных стяжений характеризуются также более заметными положительными Eu аномалиями ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.20\text{--}1.41$), чем их краевые части (1.1–1.26) и мелкие конкре-

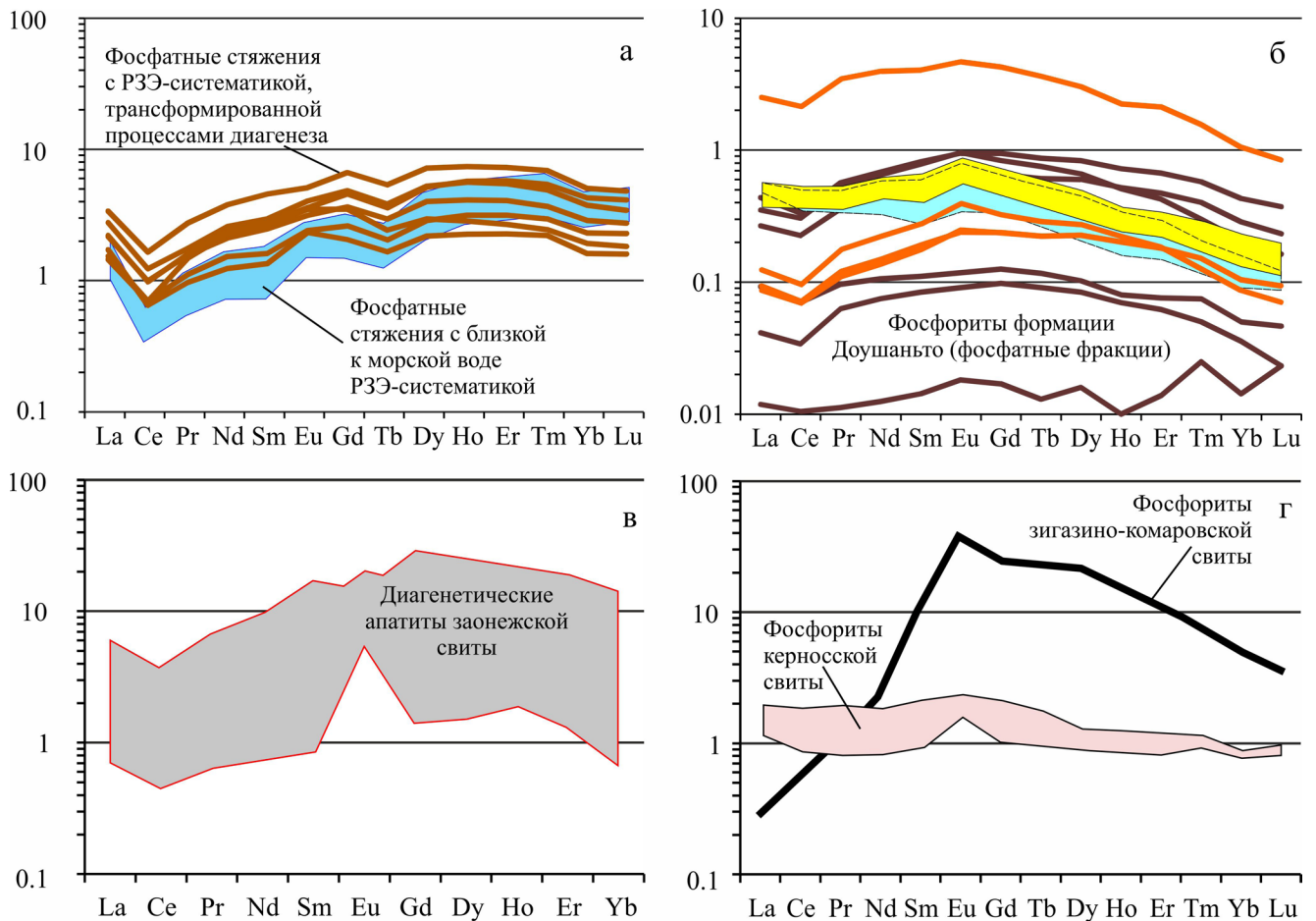


Рис. 7. РЗЭ-систематика фосфатных конкреций формации Niutitang (а), фосфоритов формации Доушаньто (разрез Zhangcunping) (б), диагенетических апатитов заонежской свиты (в), фосфоритов зигазино-комаровской и керносской свит Урала (г).

Fig. 7. REE systematics in the phosphate nodules from Niutitang formation (a), phosphorite of the Doushantuo Formation (Zhangcunping section) (б), diagenetic apatite of the Zaonega Formation (в), and phosphorite nodules from the Zigazino-Komarovo and Kernos formations, South and Central Urals (r).

ции (0.92–1.39). Положительные **Eu аномалии** считаются связанными с весьма выраженными восстановительными обстановками диагенеза. Авторы рассматриваемой нами работы считают такой механизм маловероятным. По их мнению, если бы диагенетические трансформации действительно играли в этом ведущую роль, то высокие значения **Eu/Eu*** должны быть свойственны краевым частям крупных стяжений и всем мелким конкрециям. Однако максимальная величина **Eu/Eu*** (1.42) наблюдается в ядре одной из крупных конкреций. Таким образом, положительные **Eu аномалии** вызваны, скорее всего, не только восстановительными обстановками, но, возможно, являются следствием влияния подводных эксгаляций. Наличие в разрезах формации Niutitang **Ni-Mo руд** вполне определенно на это указывает.

По данным [82] центральные части крупных стяжений фосфоритов, распределение РЗЭ в ко-

торых с наибольшей степенью вероятности отражает распределение лантаноидов в морской воде раннего кембрия, имеют в обоих исследованных авторами разрезах почти идентичные величины $\epsilon\text{Nd}(t)$: $-7.1 \dots -6.9$ для 533 млн лет и $-7.3 \dots -7.1$ для 516 млн лет. Это предполагает существование сходного изотопного состава Nd в воде разных палеогеографических зон бассейна. Ранее для раннекембрийских фосфоритов Южного Китая было установлено, что величины $\epsilon\text{Nd}(t)$ варьируют от -8.3 до -7.2 (80). Это достаточно хорошо сопоставимо со значениями, приведенными в [82]. Сравнение значений $\epsilon\text{Nd}(t)$ в **фосфатных конкрециях разных типов** показало, что более высокие величины $\epsilon\text{Nd}(t)$ присущи конкрециям с распределением РЗЭ, близким к распределению лантаноидов в морской воде, тогда как образцы со “шляпоподобным” распределением характеризуются отрицательными значениями $\epsilon\text{Nd}(t)$. Таким образом, **свойственные исследо-**

ванным образцам фосфоритов величины $\epsilon Nd(t)$ являются результатом смешения морской воды и диагенетических флюидов, при этом роль/влияние их на РЗЭ-систематику фосфоритов с течением времени меняется. На ранних стадиях диагенеза поровые воды обладают распределением РЗЭ, близким к тому, что было свойственно морской воде, и высокими величинами $\epsilon Nd(t)$, тогда как диагенетические флюиды характеризуются “шляпоподобным” распределением лантаноидов и более отрицательными $\epsilon Nd(t)$, что обусловлено их затрудненным обменом с морской водой [82].

РЗЭ- и Sr-Nd-систематика фосфоритов и вмещающих их доломитов формации Доушаньто (разрез Zhangcunping на западе провинции Hubei, Южный Китай) проанализирована также в работе [78]. Нижний возрастной предел процесса формирования фосфоритов принят авторами в 614 млн лет. Для разделения карбонатной и фосфатной фаз использовано кислотное разложение. Установлено, что карбонатные фазы характеризуются низкими $\Sigma РЗЭ$, а распределение лантаноидов в них подобно распределению в морской воде (например, распределение этого типа присуще трем из четырех проанализированных образцов из верхнего фосфоритового пласта; Ce/Ce^* варьирует от 0.08 до 0.59) (рис. 7б). Величина Y/No в указанных фазах сопоставима с хондритовой, присутствуют умеренные отрицательные Ce и положительные Eu аномалии. Все это предполагает сохранение в рассматриваемых фазах геохимических черт морской воды конца неопротерозоя. Исходя из присутствия в карбонатных фракциях отрицательных Ce и положительных Eu аномалий, авторами сделан вывод, что во время формирования фосфоритов формации Доушаньто (разрез Zhangcunping) в бассейне доминировали восстановительные обстановки.

Для фосфатных фаз, по данным [78], характерны высокие суммарные концентрации РЗЭ, “шляпоподобное” распределение нормированных по глинистым сланцам лантаноидов, низкие Y/No отношения, слабые отрицательные Ce и положительные Eu аномалии. Наиболее хорошо этот тип проявлен в образцах из верхнего фосфоритового пласта, характеризующихся величиной Ce/Ce^* от 0.62 до 0.73⁸. Напротив, образцы из нижнего фосфоритового пласта имеют менее выраженное “шляпоподобное” распределение и более обогащены ЛРЗЭ. Величина Ce/Ce^* составляет в них 0.74–0.96. Сравнение геохимических особенностей нижнего и верхнего фосфоритовых пластов формации Доушаньто указывает на большую степень диагенетических преобразований РЗЭ-систематики фосфоритов нижнего пласта. Отрицательные значения

$\epsilon Nd(t)$ предполагают коровый источник РЗЭ, а более низкие значения данного параметра в фосфоритах (–6.9...–6.0), чем в доломитах (–5.5...–3.8), отражают, вероятно, различие процессов концентрирования/перераспределения лантаноидов [78].

Наконец, в работе [47] приведены данные о РЗЭ-систематике апатита из верхней части заонежской свиты (возраст ~2 млрд лет) центральной части Карелии. Слагающие разрезы свиты образования подверглись региональному зеленосланцевому метаморфизму во время свекофеннской орогенезии [57]. Свита включает магматические (туфы, лавовые потоки и силлы), карбонатные и обломочные породы. Последние по данным [32] накапливались в том числе и в достаточно глубоководных обстановках внутриплитного рифта. Наблюдения с помощью сканирующего электронного микроскопа позволили авторам выделить несколько типов апатита, в том числе хорошо сохранившийся диагенетический, который, по всей видимости, имеет распределение РЗЭ, позволяющее реконструировать некоторые характеристики среды формирования фосфоритов (рис. 7в). Диагенетический апатит имеет умеренно выраженную отрицательную Ce аномалию (0.50–0.81), что указывает на существование во время его накопления, по крайней мере, частично оксигенизированной водной массы. Преимущественно положительная Eu аномалия ($Eu/Eu^*_{cp} = 2.04 \pm 0.98$) согласуется, по мнению авторов, с геологическими данными о том, что время образования апатита отвечало времени интенсивной магматической и гидротермальной деятельности [47]. Среднее значение La_{sh}/Sm_{sh} для диагенетического апатита составляет 0.54 ± 0.19 , параметр $Dy_{sh}/Sm_{sh\ cp}$ равен 1.69 ± 0.21 . Величина $Ce_{аном}$ в диагенетическом апатите изменяется от –0.12 до –0.39 (см. табл. 1). Высказано предположение о том, что накопление фосфат-содержащих осадков заонежской свиты соответствует эпизоду фосфатогенеза в обстановках, подверженных влиянию сипов с варьирующими окислительно-восстановительными условиями на поверхности раздела вода-осадок (такие обстановки, по мнению авторов, в настоящее время существуют у побережья Перу).

Касаясь вопросов фосфатогенеза, авторы рассматриваемой работы со ссылками на [15, 37 и др.] отмечают, что в современных обстановках формирование фосфоритов происходит в зонах апвеллинга, характеризующихся высокой биопродуктивностью и варьирующими окислительно-восстановительными условиями. Накопление фосфатов здесь контролируется связанными с жизнедеятельностью бактериальных сообществ редокс-процессами в поровом пространстве осадков, принадлежащих субокисным фациям и находящимся вблизи раздела вода-осадок. По данным [16] фосфатные слойки, образованные на контакте с субокисной придонной водой в современных зонах ап-

⁸ В работе [78] параметр Ce/Ce^* рассчитывается по формуле $3 \times Ce_{sh}/(2 \times La_{sh} + Nd_{sh})$, мы же оперируем несколько иной формулой (см. примечание 3).

веллинг у побережья Перу, обладают отрицательной Се аномалией. Поскольку такие же аномалии характерны для диагенетических апатитов заонежской свиты, авторы работы [47] считают возможным сделать вывод о том, что они формировались в сходных условиях. Основываясь на распределении РЗЭ в диагенетическом апатите, авторы предполагают, что последний не был подвержен существенным преобразованиям (перекристаллизации или выветриванию) и его РЗЭ-систематика отражает состав поровых вод во время формирования данного типа апатита.

ФОСФОРИТЫ В ВЕРХНЕДОКЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОГО И СРЕДНЕГО УРАЛА

Среди верхнедокембрийских осадочных последовательностей западного склона Южного и Среднего Урала фосфориты известны на нескольких уровнях – в основании среднерифейской зигазино-комаровской свиты Башкирского мегантиклинория [10] и в разрезах перевалокской, керносской и старопечнинской свит венда Кваркушко-Каменногорского мегантиклинория [1, 2, 6–8]. Маломощный горизонт с конкрециями фосфоритов в разрезе зигазино-комаровской свиты вскрыт в верхней части 6-метровой пачки ее нижней, серегинской, подсвиты, обнаженной в Петлинском карьере бывшего Бакальского рудоправления. Указанная пачка согласно залегает на мелкозернистых кварцевых песчаниках зигальгинской свиты и сложена низкоуглеродистыми глинистыми сланцами с конкрециями пирита, тонкослоистыми алевритами и песчаниками с линзами железистых доломитов. Нижняя и средняя части пачки насыщены шаровидными и пластовыми конкрециями пирита. В верхней части пачки количество последних снижается, и появляются вначале слой с единичными конкрециями фосфоритов (размеры $\sim 1 \times 2.5 \times 7$ см), а затем – линза, сложенная фосфоритовыми конкрециями, и перекрывающая темно-серыми глинистыми сланцами. По данным [10], седиментологические признаки указывают на формирование конкреций *in situ* в верхних слоях нелитифицированного осадка.

Фосфориты рассматриваемого уровня в существенной степени обеднены как легкими, так и тяжелыми лантаноидами (рис. 7г). Величина La_{sh}/Sm_{sh} в них составляет 0.03 ($La_{sh}/Nd_{sh} = 0.14$), а параметр Gd_{sh}/Yb_{sh} – 4.95. Европиевая аномалия положительная (2.38), величина Ce/Ce^* равна 0.95. Еще один параметр спектра распределения РЗЭ – $Ce_{аном}$ – составляет –0.25 (см. табл. 1). Приведенные цифры показывают, что исходная РЗЭ-систематика фосфатных конкреций зигазино-комаровской свиты в существенной степени преобразована и, следовательно, вывод о формиро-

вании их в окислительных обстановках диагенеза, исходя из критерия $Ce_{аном} > -0.1$, следует рассматривать только как возможный.

Наши многолетние поиски фосфоритов среди отложений перевалокской и старопечнинской свит результата пока не дали. В разрезах керносской свиты фосфоритовые брекчии обнаружены в бассейнах рек Межевая Утка и Сылвица. Данные по распределению в них РЗЭ приведены в табл. 1 и на рис. 7г. Для них характерны относительно небольшие положительные европиевые аномалии ($Eu/Eu^* = 1.11-1.67$); цериевая аномалия почти не выражена ($Ce/Ce^*_{cp} = 0.91 \pm 0.03$), а параметр $Ce_{аном}$ варьирует от –0.08 до –0.02. Исходя из приведенных значений $Ce_{аном}$, можно предполагать, что накопление фосфоритов происходило в восстановительных обстановках, однако общий облик нормированных по РААС спектров распределения РЗЭ плоский (средняя величина $La_{sh}/Sm_{sh} = 1.09 \pm 0.16$, а параметр Gd_{sh}/Yb_{sh} составляет 1.92 ± 0.55). Это позволяет считать, что распределение лантаноидов в обломках фосфоритов керносского уровня определяется преимущественно их глинистой или глинисто-алевритовой матрицей [15]. Данный вывод подтверждается весьма высокими значениями $^{87}Sr/^{86}Sr$ в исследованных образцах (0.7249–0.7253, в морской воде венда это отношение составляет 0.7068–0.7085 [5]).

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Для распознавания “истинных” и “виртуальных” Се аномалий в фосфоритах в работе [22] была предложена диаграмма $Pr/Pr^*-Ce/Ce^*$. На ней выделено несколько полей: 1) поле I – цериевая аномалия отсутствует; 2) поле IIa – положительная аномалия La обуславливает появление кажущейся Се аномалии; 3) поле IIb – отрицательная аномалия La вызывает появление кажущейся положительной цериевой аномалии; 4) поле IIIa – попадающие в данное поле диаграммы точки отражают реальную положительную Се аномалию; 5) поле IIIb – реальная отрицательная Се аномалия; высокие содержания La могут, однако, и здесь вести к переоценке величины Ce/Ce^* , а повышенная сумма средних РЗЭ, напротив, – к недооценке данного параметра. Вариации величины Pr/Pr^* на диаграмме отвечают интервалу 0.8–1.4, а параметра Ce/Ce^* – соответствуют интервалу 0.2–1.2.

Мы нанесли на указанную диаграмму фигуративные точки фосфоритов большинства описанных нами объектов (рис. 8). Подавляющая часть точек укладывается в предложенные ее авторами рамки значений Pr/Pr^* и Ce/Ce^* , однако некоторые из них имеют более высокие (до 1.85) величины Pr/Pr^* . Существенная часть фигуративных точек (примерно две трети) из нашего банка данных (фосфориты Хубсугульского и Янцзы бассейнов, фосфори-

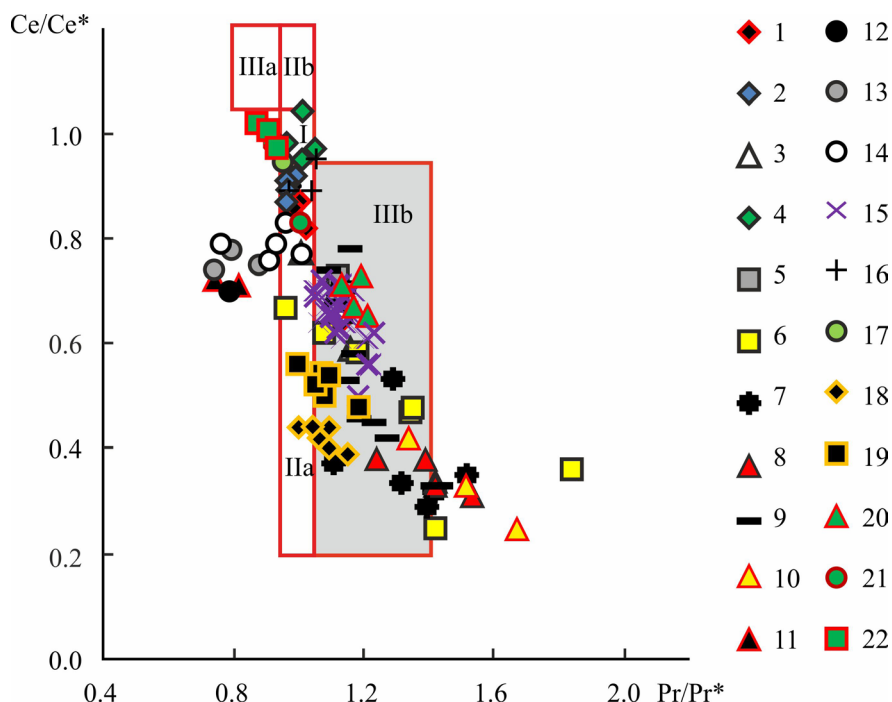


Рис. 8. Положение точек состава фосфоритов из проанализированного в настоящей работе банка данных на диаграмме $\text{Pr/Pr}^*-\text{Ce/Ce}^*$.

Поля: I – цериевая аномалия отсутствует; IIa – положительная аномалия La обуславливает появление кажущейся Ce аномалии; IIb – отрицательная аномалия La вызывает появление кажущейся положительной Ce аномалии; IIIa – попадающие в данное поле точки отражают реальную положительную Ce аномалию; IIIb – реальная отрицательная Ce аномалия (см. комментарии в тексте).

1 – фосфориты формации Доушаньто (образцы Д.В. Гражданкина и К.Е. Наговицина); 2 – нижний пласт фосфоритов, формация Доушаньто, карьер Beidoushan; 3 – обломки фосфоритов, верхний пласт, формация Доушаньто, карьер Yingping; 4 – фосфориты формации Villa Monica; 5 – фосфориты формации Серро Negro; 6 – фосфориты Хубсугульского бассейна (данные А.В. Ильина); 7 – фосфориты бассейна Янцзы (данные А.В. Ильина); 8 – фосфориты Каратауского бассейна (данные А.В. Ильина); 9 – базальные слои кембрия, провинция Юннань, Китай, разрез Meishucun; 10 – то же, провинция Сычуань, Китай, разрез Maidiping; 11 – фосфориты Sonrai, бассейн Bijawar; 12 – фосфориты Gorakalan, там же; 13 – фосфориты Pisanari, там же; 14 – фосфориты Tori, там же; 15 – апатит-содержащие породы заонежской свиты; 16 – фосфориты керносской свиты; 17 – фосфориты зигазино-комаровской свиты; 18 – фосфатные стяжения формации Niutitang с распределением РЗЭ, подобным распределению в морской воде; 19 – то же, с трансформированным в диагенезе распределением РЗЭ; 20 – фосфатные фазы из доломитов верхнего пласта, формация Доушаньто; 21 – то же из нижнего пласта; 22 – фосфориты нижнего пласта, там же.

Fig. 8. Position of phosphate data points analyzed in this paper on the chart $\text{Pr/Pr}^*-\text{Ce/Ce}^*$.

Fields: I – Ce anomaly is absent; IIa – positive anomaly La causes the appearance of an apparent Ce anomaly; IIb – negative La anomaly causes an apparent positive Ce anomaly; IIIa – points in this field reflect the real positive Ce anomaly; IIIb – real negative Ce anomaly (see comments in the text).

1 – Doushantuo Formation, phosphorite (D.V. Grazhdankin's and K.E. Nagovitsin's samples); 2 – the Lower phosphate bed, Doushantuo Formation, Beidoushan career; 3 – phosphate rock fragments, the Upper phosphate bed, Doushantuo Formation, Yingping career; 4 – Villa Monica Formation, phosphorite; 5 – Cerro Negro Formation, phosphorite; 6 – Khubsugul phosphate basin, phosphorite (A.V. Ilyin's data); 7 – Yangtze phosphate basin, phosphorite (A.V. Ilyin's data); 8 – Karatau phosphate Basin, phosphorite (A.V. Ilyin's data); 9 – the basal Cambrian deposits, Yunnan Province, China, the Meishucun section; 10 – the same, Sichuan Province, China, the Maidiping section; 11 – phosphates Sonrai, Bijawar basin; 12 – Gorakalan phosphates, ibid; 13 – Pisanari phosphates, ibid; 14 – Tori phosphates, ibid; 15 – apatite-bearing rocks, Zaonega Formation; 16 – phosphorite, Kernos Formation; 17 – phosphorite, Zigazino-Komarowo Formation; 18 – phosphate nodules, Niutitang Formation; REE-distribution is similar to the lantanides distribution in sea water; 19 – the same, REE distribution is transformed in diagenesis; 20 – phosphate phase of the dolomites of the Upper phosphate bed, Doushantuo Formation; 21 – the same, the Lower phosphate bed; 22 – phosphorite, the Lower phosphate bed.

ты базальных слоев кембрия из разреза Meishucun, фосфориты заонежской свиты, фосфориты верхнего рудного пласта формации Доушаньто в разрезе Zhangcunping, ряд фосфоритов формации Niutitang

и др.) локализована на диаграмме $\text{Pr/Pr}^*-\text{Ce/Ce}^*$ в поле IIIb, и, таким образом, присущие им отрицательные цериевые аномалии (одно из свидетельств участия в процессах формирования фосфатных

пластов и стяжений морской воды прошлых геологических эпох) можно рассматривать как реальные. В то же время около трети точек состава фосфоритов, данные по которым использованы при подготовке настоящего обзора, обладают “кажущимися”, в той или иной мере измененными разнообразными вторичными процессами (прежде всего – диагенетическими), цериевыми аномалиями и не могут быть использованы при решении вопроса о геохимических особенностях морской воды соответствующих им эпох фосфатонакопления. Эти точки сосредоточены преимущественно в поле Па или вне его, характеризуясь в последнем случае значениями $Pr/Pr^* < 0.93$.

Весьма показательно, что основные параметры нормированных на PAAS спектров распределения лантаноидов в образцах фосфоритов даже одного объекта (той или иной свиты или формации) могут варьировать в существенной степени. Например, величина Eu/Eu^* в фосфоритах формации Доушаньто, отобранных в окрестностях Niuping, Southern Xiaofenghe и Jijiapo, варьирует от 1.02 до 1.45. Фосфориты формации Villa Monica также обладают существенным разбросом значений данного параметра (1.01–1.37). Это же свойственно фосфоритам Хубсугульского бассейна и бассейна Янцзы, а самый большой “коридор” значений Eu/Eu^* характерен для диагенетических апатитов заонежской свиты (0.58–5.52).

Разброс минимальных и максимальных величин цериевой аномалии в фосфоритах из нашего банка данных существенно меньше. Как правило, он не превышает $n \times 0.1$, где $n < 5$. Максимальное различие $Ce/Ce^*_{мин}$ и $Ce/Ce^*_{макс}$ характерно для фосфоритов Хубсугульского бассейна (0.42) и базальных слоев кембрия (разрез Meishucun, Южный Китай) (0.45).

Преобладающая часть представленных в нашем банке данных фосфоритов обладает заметным деплетированием легкими РЗЭ ($La_{sh}/Sm_{sh\ cp} < 1.0$). Только фосфориты бассейна Янцзы (по данным А.В. Ильина), нижнекембрийские фосфориты разреза Meishucun, фосфориты того же возраста из формации Niutitang, а также фосфориты керносской свиты Среднего Урала характеризуются средними значениями указанного параметра, несколько превышающими 1.0.

Средние значения $Ce_{аном}$ в фосфоритах, о которых идет речь в настоящем обзоре, составляют от 0.14 (Bassar, Западная Африка) до –0.73 (формация Доушаньто, разрез Zhangcunping).

Основываясь на авторских оценках возраста большинства рассмотренных нами объектов, мы попытались проанализировать вариации во времени таких параметров, как $Ce_{аном}$, Ce/Ce^* и Eu/Eu^* (рис. 9). В результате можно констатировать, что в интервале 2200–1200 млн лет фосфориты из нашего банка данных характеризуются значениями $Ce_{аном}$ в основном < 0.1 . Для более молодых фосфо-

ритов (1200–600 млн лет) параметр $Ce_{аном}$ несколько выше, и можно предполагать, что их накопление происходило в основном в аноксических обстановках. Фосфориты с возрастом ≈ 600 –540(530) млн лет вновь обладают преимущественно значениями $Ce_{аном} < 0.1$, тогда как нижнекембрийские фосфориты Западной Африки характеризуются положительными величинами данного параметра спектров РЗЭ.

Параметр Ce/Ce^* ведет себя несколько иначе. На протяжении весьма длительного интервала времени, практически от 1900 до 600 млн лет⁹, его значения в фосфоритах составляют от 0.8 до 1.2 (т.е. практически цериевая аномалия либо слабо отрицательная, либо ее нет, либо она слабо положительная), и только верхнеэдиакарские фосфориты характеризуются более низкими величинами Ce/Ce^* , составляющими от 0.8 до 0.3. Это позволяет предполагать, на наш взгляд, что только фосфориты данного возраста более или менее адекватно можно считать “отражающими геохимический состав древней морской воды”.

Изменение величины Eu/Eu^* также своеобразно. В основном данный параметр не превышает 2.0, однако в двух случаях, в фосфоритах заонежской и зигазино-комаровской свит, его значения составляют 0.58–5.52 и 2.38, позволяя предполагать, что РЗЭ-систематика фосфоритов, в первую очередь заонежских, испытала определенную трансформацию под влиянием гидротермальных флюидов.

Есть, однако, еще одно обстоятельство, которое нужно иметь в виду. Проекция значений Ce/Ce^* , Eu/Eu^* и других параметров спектров РЗЭ фосфоритов на шкалу геологического времени корректна лишь тогда, когда сравниваются однотипные фосфоритовые образования (морские, конкреционные, зернистые, пеллетовые, бесструктурные), т.е. те, что образовались в заведомо одинаковых физико-химических обстановках. Этот вопрос в приведенном ранее обзоре оставлен за скобками. Кроме того, не во всех рассмотренных статьях уделено одинаковое внимание диагенетической и последующим перестройкам спектров лантаноидов.

Таким образом, подводя итог сказанному, следует подчеркнуть, что в настоящее время не существует универсальных параметров, руководствуясь которыми, можно было бы вполне однозначно судить о седиментационных и диагенетических обстановках формирования фосфоритов. Любые интерпретации такого плана нуждаются в тщательном анализе как геологических фактов, так и обширной и разнообразной геохимической информации.

Существенную помощь в подборе литературы и каменного материала к данной работе оказали В.Н. Подковыров, Н.Б. Кузнецов, Д.В. Граждан-

⁹ Фосфориты заонежской свиты с возрастом ~ 2200 млн лет характеризуются значениями Ce/Ce^* от 0.50 до 0.81.

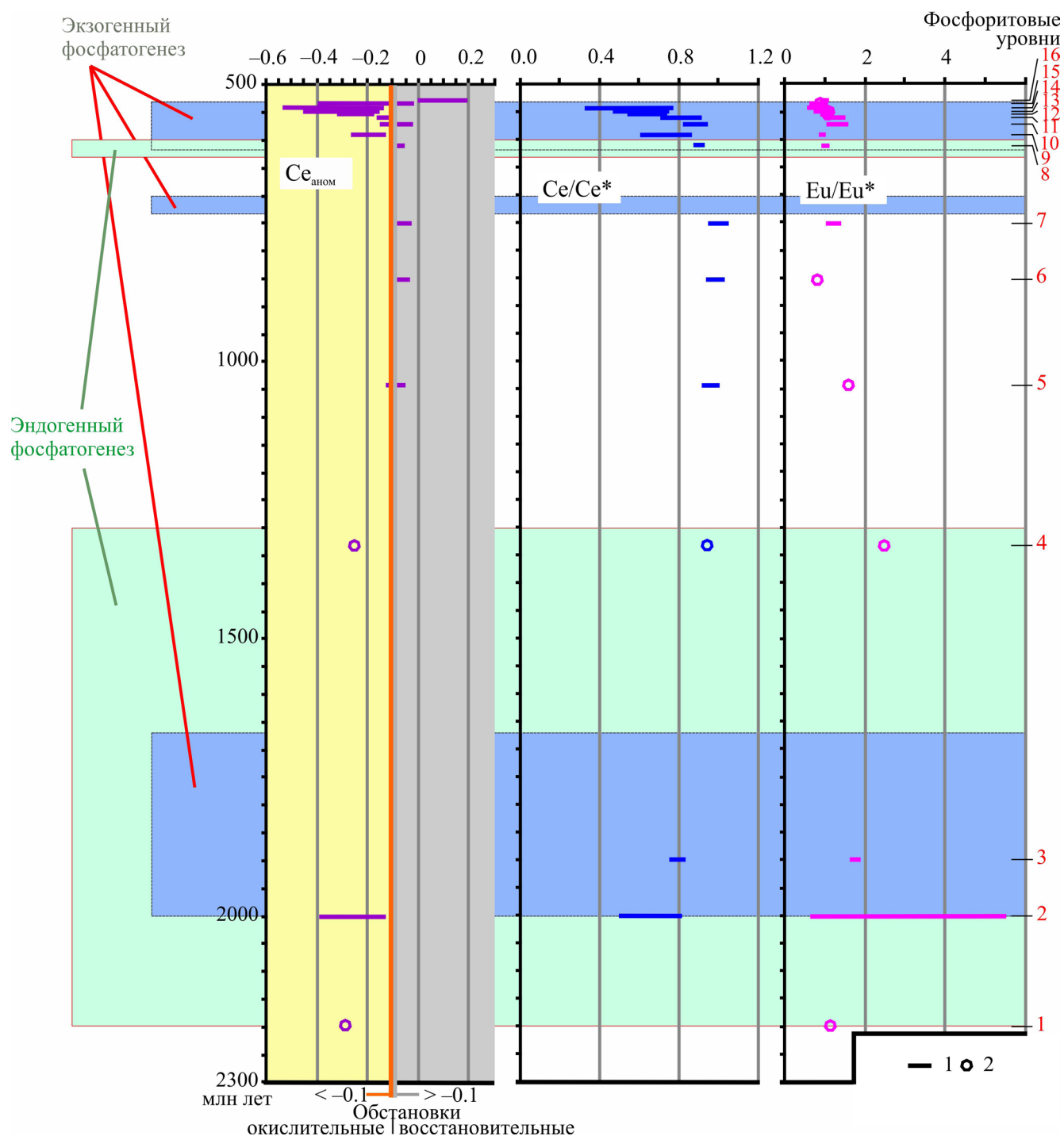


Рис. 9. Распределение минимальных и максимальных значений $Ce_{аном}$, Ce/Ce^* и Eu/Eu^* в доордовикских фосфоритах различных регионов мира. Эпохи фосфатогенеза по [4].

1 – разброс минимальных и максимальных значений параметров спектров РЗЭ, 2 – средние их значения. Цифры справа – фосфатоносные уровни, данные по РЗЭ-систематикам фосфоритов которых использованы при построении рисунка: 1 – фосфориты формации Palang; 2 – фосфориты заонежской свиты; 3 – фосфориты бассейна Vijawar; 4 – фосфориты зигазино-комаровской свиты; 5 – фосфориты стрельногорской свиты; 6 – фосфориты серии Визингсё; 7 – фосфориты формации Villa Mónica; 8 – нижний пласт фосфоритов формации Доушаньто; 9 – фосфориты верхнего фосфоритового пласта той же формации; 10 – фосфориты керносской свиты; 11 – фосфориты формации Cerro Negro; 12 – фосфориты непейцинской свиты; 13 – фосфориты нагорянской свиты; 14 – фосфориты базальных слоев кембрия (Китай); 15 – фосфориты лежской свиты; 16 – фосфориты Западной Африки.

Fig. 9. Distribution of minimum and maximum values $Ce_{аном}$, Ce/Ce^* and Eu/Eu^* in Pre-Ordovician phosphorites of various regions of the world. Phosphate epochs after [4].

1 – dispersion of the minimum and maximum values of REE spectra parameters, 2 – average values. The numbers on the right – phosphate-bearing levels which REE systematics are used in the construction of this figure: 1 – Palang Formation; 2 – Zaonega Formation; 3 – Bijawar Basin, phosphorite; 4 – Zigazino-Komarovo Formation; 5 – Strelnogorskaya Formation; 6 – Vizingsë Group; 7 – Villa Monica Formation; 8 – Lower phosphate bed, Doushantuo Formation; 9 – Upper phosphate bed, *ibid*; 10 – Kernos Formation; 11 – Cerro Negro Formation; 12 – Nepeytsino Formation; 13 – Nagoryanskaya Formation; 14 – basal layers of the Cambrian (China); 15 – Lezha Formation; 16 – West African phosphorites.

кин, К.Е. Наговицин, Е.Ф. Летникова и Т.Ю. Черкашина. Рисунки к статье выполнены Н.С. Глушковой. При подготовке финальной версии весьма ценными были замечания и советы рецензента, значительная часть которых учтена.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-05-01512).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аблизин Б.Д., Ключина М.Л., Курбацкая Ф.А., Курбацкий А.М. (1982) Верхний рифей и венд западного склона Среднего Урала. М.: Наука, 140 с.
- Аблизин Б.Д., Курбацкая Ф.А., Ключина М.Л. Курбацкий А.М. (1976) О вендских конгломератах западного склона Среднего и Южного Урала. *Конгломераты и их роль в познании геологической истории Урала*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 21-31.
- Ивановская А.В., Занин Ю.Н. (2008) Фосфориты стрельногорской свиты среднего рифея Туруханского поднятия, Восточная Сибирь. *Литосфера*, (1), 90-99.
- Ильин А.В. (2008) Древние (эдиакарские) фосфориты. М.: ГЕОС, 160 с.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. (2014) Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифей и венда). *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **22**(6), 3-25.
- Курбацкая Ф.А. (1966) К геохимической корреляции пород серебрянской и сыльвицкой серий западного склона Среднего Урала. *Геология и петрография Западного Урала*. Пермь: Изд-во Пермского государственного университета, 126-137.
- Курбацкая Ф.А. (2004) Поздневендская флишоидно-молассоидная формация Западного Урала. *Вестник Пермского Университета. Геология*, (3), 9-12.
- Маслов А.В., Гражданкин Д.В. (2015) К построению кривых вариаций Ce/Ce^* , $\text{Ce}_{\text{аном}}$ и Eu/Eu^* в фосфоритах неопротерозоя. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского*. **18**, Пермь: Изд-во ПГНИУ, 293-300.
- Маслов А.В., Кузнецов А.Б. (2015) Фосфориты керносской свиты верхнего венда Среднего Урала: первые данные о систематике РЗЭ. *Эволюция осадочных процессов в истории Земли. Материалы 8-го Всерос. литологического совещ.*, Т. 1. М.: РГУНГ, 381-384.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Гороховский Б.М., Маслов А.В. (2013) Pb–Pb возраст и Sr-изотопная характеристика среднерифейских фосфоритовых конкреций: зигазино-комаровская свита Южного Урала. *Докл. АН*, **451**(4), 430-434.
- Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. (1988) Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 384 с.
- Черкашина Т.Ю. (2000) Результаты геохимических исследований фосфоритов боксонской серии и дабанжалгинской свиты Восточного Саяна на основе рентгенофлуоресцентного анализа. *Металлогения древних и современных океанов. Открытие, оценка, освоение месторождений*. Миасс: ИМин УрО РАН, 272-277.
- Черкашина Т.Ю. (2009) Геохимические особенности седиментогенеза фосфатоносных отложений Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна. *Proc. of the 2nd Intern. Conf. on X-Ray Analysis. Mongolia*, 199-210.
- Черкашина Т.Ю. (2010) Геохимия фосфоритов юга Сибири и севера Монголии. *Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук*. Иркутск: ИЗК СО РАН, 19 с.
- Arning E.T., Birgel D., Schultz-Vogt H.N., Holmkvist L., Larson A., Peckmann J. (2008) Lipid biomarker patterns of phosphogenic sediments from upwelling regions. *Geomicrobiol. J.*, **25**(2), 69-82.
- Arning E.T., Lückge A., Breuer C., Gussone N., Birgel D., Peckmann J. (2009) Genesis of phosphorite crusts off Peru. *Mar. Geol.*, **262**(1-4), 68-81.
- Baioumy H. (2011) Rare earth elements and sulfur and strontium isotopes of upper Cretaceous phosphorites in Egypt. *Cretac. Res.*, **32**, 368-377.
- Barfod G.H., Albarede F., Knoll A.H., Xiao S., Telouk P., Frei R., Baker J. (2002) New Lu–Hf and Pb–Pb age constraints on the earliest animal fossils. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **201**, 203-212.
- Baturin G.N. (1982) Phosphorites on the Sea Floor-Origin, Composition and Distribution. *Developments in Sedimentology*, V. 33, Elsevier; New York, 343 p.
- Baturin G.N., Merkulov K.I., Chalov P.I. (1972) Radiometric evidence for recent formation of phosphatic nodules in marine shelf sediments. *Mar. Geol.*, **13**, 37-43.
- Bau M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid–rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, **93**, 219-230.
- Bau M., Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Pengeand Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Prec. Res.*, **79**, 37-55.
- Bentor Y.K. (1980) Phosphorites-the unsolved problems. *Marine Phosphorites – Geochemistry, Occurrence, Genesis*. (Ed. Y.K. Bentor). *SEPM Spec. Publ.*, **29**, 3-18.
- Bertram C.J., Elderfield H., Aldridge R.J., Conway Morris S. (1992) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and REEs in Silurian phosphatic fossils. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **113**, 239-249.
- Bonnoit-Courtois C., Flicoteaux R. (1989) Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products. *Chem. Geol.*, **75**, 311-328.

26. Boynton W.V. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *Rare Earth Element Geochemistry*. Developments in Geochemistry. V. 2. Henderson P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 63-114.
27. Brookins D.G. (1989) Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. (Eds B.R. Lipin, G.A. McKay). Min. Soc. Am., Rev. Mineral., **21**, 221-225.
28. Chen D.F., Dong W.Q., Qi L., Chen G.Q., Chen X.P. (2003) Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna. *Chem. Geol.*, **201**, 103-118.
29. Chen D.F., Dong W.Q., Zhu B.Q., Chen X.P. (2004) Pb-Pb ages of Neoproterozoic Doushantuo phosphorites in South China: constraints on early metazoan evolution and glaciation events. *Prec. Res.*, **132**, 123-132.
30. Cherkashina T.Yu., Khudonogova E.V., Revenko A.G., Letnikova E.F. (2006) Investigation of Geochemical Phosphorite Characteristics of Bokson-Khubsugul Basin Using X-ray Fluorescence Analysis. *Proc. of Conf. on X-ray Analysis*. Mongolia, 97-102.
31. Cook P.J., Shergold J.H. (2005) Phosphate Deposits of the World. Proterozoic and Cambrian Phosphorites, V. 1. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 386 p.
32. Črne A.E., Melezhik V.A., Prave A.R., Lepland A. (2013) Zaonega Formation: FAR-DEEP Holes 13A. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation: Vol. 2: The Core Archive of the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project Frontiers in Earth Sciences*. (Eds V.A. Melezhik et al.). Springer, 1008-1048.
33. Elderfield H., Pagett R. (1986) Rare earth elements in Ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environments. *Sci. Total Environ.*, **49**, 175-197.
34. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **54**, 971-991.
35. Felitsyn S., Morad S. (2002) REE patterns in latest Neoproterozoic–early Cambrian phosphate concretions and associated organic matter. *Chem. Geol.*, **187**, 257-265.
36. Flicoteaux R., Trompette R. (1998) Cratonic and foreland Early Cambrian phosphorites of West Africa: paleoceanographical and climatic contexts. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **139**, 107-120.
37. Follmi K.B. (1996) The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Sci. Rev.*, **40**(1–2), 55-124.
38. Frietsch R., Perdahl J.-A. (1995) Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types. *Ore Geology Reviews*. (9), 489-510.
39. German C.R., Elderfield H. (1990) Application of the Ce anomaly as paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography*, **5**, 823-833.
40. Graf J.L. Jr. (1978) Rare earth elements, iron formations and sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **42**, 1845-1850.
41. Gómez-Peral L.E., Kaufman A.J., Poiré D.G. (2014) Paleoenvironmental implications of two phosphogenic events in Neoproterozoic sedimentary successions of the Tandilia System, Argentina. *Prec. Res.*, **252**, 88-106.
42. Hippler D., Klügel A., Biedermann N., Guo Q., Franz G. (2014) Evaluating the primary and/or diagenetic origin of rare earth element abundances in Ediacaran to early Cambrian phosphate deposits, Yangtze Platform (South China) by LA-ICPMS. *Geophys. Res. Abs.*, **16**, EGU2014-15778.
43. Holser W.T. (1997) Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **132**, 309-323.
44. Ilyin A.V. (1998) Rare-earth geochemistry of “old” phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. *Chem. Geol.*, **144**, 243-256.
45. Jiang S.-Y., Zhao H.-X., Chen Y.-Q., Yang T., Yang J.-H., Ling H.-F. (2007) Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China. *Chem. Geol.*, **244**, 584-604.
46. Johannesson K.H., Hawkins Jr. D.L., Cortes A. (2006) Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns? *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **70**, 871-890.
47. Joosu L., Lepland A., Kirsimäe K., Romashkin A.E., Roberts N.M.W., Martin A.P., Črne A.E. (2015) The REE-composition and petrography of apatite in 2 Ga Zaonega Formation, Russia: The environmental setting for phosphogenesis. *Chem. Geol.*, **395**, 88-107.
48. Khan K.F., Dar S.A., Khan S.A. (2012) Rare earth element (REE) geochemistry of phosphorites of the Sonrai area of Paleoproterozoic Bijawar basin, Uttar Pradesh, India. *J. Rare Earths*, **30**, 507-514.
49. Kolodny Y. (1981) Phosphorites. *The Sea, VII, The Oceanic Lithosphere*. Emiliani C. (Ed.). Wiley Interscience, New York, 981-1023.
50. Kolodny Y., Luz B. (1992) Phosphate deposits, formation and diagenetic history. *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*. (Eds N. Clauer, S. Chaudhuri). Springer Verlag, 69-122.
51. Koschinsky A., Stascheit A., Bau M., Halbach P. (1997) Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4079-4094.
52. Lehmann B., Nägler T.F., Holland H.D., Wille M., Mao J., Pan J., Ma D., Dulski P. (2007) Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Geology*, **35**, 403-406.
53. MacLeod K.G., Irving A.J. (1996) Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment. *J. Sed. Res.*, **66**, 948-988.
54. MacRae N.D., Nesbitt H.W., Kronberg B.I. (1992) Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **109**, 585-591.
55. Mazumdar A., Banerjee D.M., Schidlowski M., Balaram V. (1999) Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early Cambrian chert-phosphorite assemblages from the Lower Tal Formation of the Krol Belt (Lesser Himalaya, India). *Chem. Geol.*, **156**, 275-297.
56. McArthur J.M., Walsh J.N. (1984) Rare-earth element geochemistry of the phosphorites. *Chem. Geol.*, **47**, 191-220.
57. Melezhik V.A., Medvedev P.V., Svetov S.A. (2013) The Onega Basin. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation: Vol. 1: The Paleoproterozoic of Fennoscandia as Context for the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project Frontiers in Earth Sciences*. (Eds V.A. Melezhik et al.). Springer, 249-287.
58. Michard A., Albarede F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.*, **55**, 51-60.

59. Moffett J.W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nature*, **345**, 421-423.
60. Morad S., Felitsyn S. (2001) Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. *Sedim. Geol.*, **143**, 259-264.
61. Murray R.W., Buchholtz M.R., Gerlach D.C., Russ III G.P., Jones D.L. (1992) Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediments: assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2657-2671.
62. Nelson G.J., Pufahl P.K., Hiatt E.E. (2010) Paleooceanographic constraints on Precambrian phosphorite accumulation, Baraga Group, Michigan, USA. *Sed. Geol.*, **226**, 9-21.
63. Notholt A.J.G., Sheldon R.P., Davidson D.F. (1989) Phosphate Deposits of the World. *Phosphate Rock Resources*. V. 2. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 566 p.
64. Piepgras D.J., Jacobsen S.B. (1992) The behavior of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1851-1862.
65. Piper D.Z. (1974) Rare earth elements in the sedimentary cycle: a Summary. *Chem. Geol.*, **14**, 285-304.
66. Rehtijarvi P. (1983) REE patterns for apatites from Proterozoic phosphatic metasediments, Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland.*, **55**(1), 77-82.
67. Reynard B., Lecuyer C., Grandjean P. (1999) Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chem. Geol.*, **155**, 233-241.
68. Riggs S.R. (1979) Phosphorite sedimentation in Florida a model phosphogenic system. *Econom. Geol.*, **74**, 285-314.
69. Sheldon R.P. (1981) Ancient marine phosphates. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **9**, 251-284.
70. Shields G., Stille P. (2001) Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.*, **175**, 29-48.
71. Sholkovitz E.R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochem.*, **1**, 1-34.
72. Sholkovitz E., Shen G.T. (1995) The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2749-2756.
73. Sverjensky D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70-78.
74. Wang K., Chatterton B.D.E., Attrep Jr. M., Orth C.J. (1993) Late Ordovician mass extinction in the Selwyn Basin, northwestern Canada: geochemical, sedimentological, and paleontological evidence. *Can. J. Earth Sci.*, **30**, 1870-1880.
75. Watkins R.T., Nathan Y., Bremner J.M. (1995) Rare earth elements in phosphorite and associated sediment from the Namibian and South African continental shelves. *Mar. Geol.*, **129**, 111-128.
76. Wright J., Schrader H., Holser W.T. (1987) Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 613-644.
77. Xiao S., McFadden K.A., Peck S., Kaufman A.J., Zhou C., Jiang G., Hug J. (2012) Integrated chemostratigraphy of the Doushantuo Formation at the north-ern Xiaofenghe section (Yangtze Gorges, South China) and its implication for Ediacaran stratigraphic correlation and ocean redox models. *Prec. Res.*, **192-195**, 125-141.
78. Xin H., Jiang S.-Y., Yang J.-H., Wu H.-P., Pi D.-H. (2015) Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphatic rocks in Neoproterozoic Ediacaran Doushantuo Formation in Zhangcunping section from western Hubei Province, South China. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **440**, 712-724.
79. Xu L.G., Lehmann B., Mao J.W., Nägler T.F., Neubert N., Böttcher M.E., Escher P. (2012) Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment. *Chem. Geol.*, **318-319**, 45-59.
80. Yang J.D., Tao X.C., Xue Y.S. (1997) Nd isotopic variations of Chinese seawater during Neoproterozoic through Cambrian. *Chem. Geol.*, **135**, 127-137.
81. Yang J., Sun W., Wang Z., Xue Y., Tao X. (1999) Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater. *Prec. Res.*, **93**, 215-233.
82. Zhu B., Jiang S.-Y., Yang J.-H., Pi D., Ling H.-F., Chen Y.-Q. (2014) Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian Niutitang Formation, NW Hunan Province, South China. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **398**, 132-143.

Pre-Ordovician phosphorites and paleooceanography: a brief excursus into geochemical systematics of rare earth elements

A. V. Maslov

Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

This publication provides an overview of the rare earth elements systematics in Pre-Ordovician phosphorites from various regions of the world. Based on the analysis of significant data bank it shows that currently there are no universal parameters, guided by which, could be more or less clearly to judge sedimentary and diagenetic environments of formation of phosphate rock in the first place – redox environments. Any reconstruction of this plan require a careful analysis of how the geological facts, and extensive and diverse geochemical information.

Key words: *phosphorite, REE systematics, Lower Proterozoic, Riphean, Ediacarian, Vendian, Cambrian.*

REFERENCES

1. Ablizin B.D., Klyuzhina M.L., Kurbatskaya F.A., Kurbatskii A.M. (1982) *Verkhniy rifei i vend zapadnogo sclona Srednego Urala* [Upper Riphean and Vendian of the western slope of the Middle Urals]. Moscow, Nauka Publ. 140 p. (In Russian)
2. Ablizin B.D., Kurbatskaya F.A., Klyuzhina M.L. Kurbatskii A.M. (1976) On the Vendian conglomerates western slope of the Middle and Southern Urals. *Konglomeraty i ikh rol' v poznanii geologicheskoi istorii Urala* [Conglomerates and their role in the knowledge of the geological history of the Urals]. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR, 21-31. (In Russian)
3. Ivanovskaya A.V., Zanin Yu.N. (2008). Phosphorites of Middle Riphean Strelnogorsk formation in Turukhansk Uplift, Eastern Siberia. *Litosfera*, (1), 90-99. (In Russian)
4. Il'in A.V. (2008) *Drevnie (ediacarskie) fosfority* [Ancient (Ediacaran) phosphorites]. Moscow, GEOS Publ., 160 p. (In Russian)
5. Kuznetsov A.B., Semihatov M.A., Gorohov I.M. (2014) Features strontium isotope chemostratigraphy in solving the problems of stratigraphy of the Upper Proterozoic (Riphean and Vendian). *Stratigr. Geol. Korrel.*, **22**(6), 3-25. (In Russian)
6. Kurbatskaya F.A. (1966). To geochemical correlation of Serebryanka and Sylvitsa series rocks of the western slope of the Middle Urals. *Geologiya i petrografiya Zapadnogo Urala* [Geology and petrography of the Western Urals]. Perm, Publishing House of Perm State University, 126-137. (In Russian)
7. Kurbatskaya F.A. (2004). The Late Vendian flysch-molasse formation of the Western Urals. *Vestn. Perm's State Univers. Geologiya*, (3), 9-12. (In Russian)
8. Maslov A.V., Grazhdankin D.V. (2015) On the construction of the curves of variations of Ce/Ce*, Ce_{anom} and Eu/Eu* in phosphorites Neoproterozoic. *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Nauchnye chteniya pamyati P.N. Chirvinskogo v. 18*. [Problems of mineralogy, petrography and metallogeny. 18th Scientific Readings in Memory P.N. Chirvinskii]. Perm, Publishing House Perm St. Univ., 293-300. (In Russian)
9. Maslov A.V., Kuznetsov A.B. (2015). Phosphorites of Upper Vendian Kernoskaya formation in the Middle Urals: the first data on the REE systematics. *Evolutsiya osadochnykh protsessov v istorii Zemli. Materialy 8-go Vseross. litologicheskogo soveshch. T. 1* [Evolution of sedimentary processes in the Earth's history. Proc. 8-th All-Russia. lithological Conference. V. 1]. Moscow, RGUNG, 381-384. (In Russian)
10. Ovchinnikova G.V., Kuznetsov A.B., Vasil'eva I.M., Gorohov I.M., Krupenin M.T., Gorohovskii B.M., Maslov A.V. (2013) Pb-Pb age and Sr-isotope characteristic for Middle Riphean phosphorite nodules: Zigazino-Komorow. formation of the Southern Urals. *Dokl. Akad. Nauk*. **451**(4), 430-434. (In Russian)
11. Taylor S.R., MakLennan S.M. (1988) *Kontinental'naya kora: ee sostav i evolyutsiya* [The continental crust: Its structure and evolution]. Moscow, Mir Publ., 384 p. (In Russian)
12. Cherkashina T.Yu. (2000) The results of geochemical studies of phosphate Bokson series and Dabanzhalginsk formation, East Sayan, based on X-ray fluorescence analysis. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov. Otkrytie, otsenka, osvoenie mestorozhdenii* [Metallogeny of ancient and modern oceans. The discovery, evaluation, field development]. Miass, IMin Urals Branch of RAS, 272-277. (In Russian)
13. Cherkashina T.Yu. (2009) Geochemical features of phosphate-bearing deposits of Bokson-Khubsugul phosphorite basin. *Proc. of the 2nd Intern. Conf. on X-Ray Analysis*, Mongolia, 199-210. (In Russian)
14. Cherkashina T.Yu. (2010) *Geokhimiya fosforitov yuga Sibiri i severa Mongolii. Avtoref. dis. ... kand. geol.-min. nauk*. [Geochemistry of phosphorites in Southern Siberia and Northern Mongolia. Cand. geol. and min. sci. abstr. dis. Irkutsk, IZK SO RAN, 19 p. (In Russian)
15. Arning E.T., Birgel D., Schultz-Vogt H.N., Holmkvist L., Larson A., Peckmann J. (2008) Lipid biomarker patterns of phosphogenic sediments from upwelling regions. *Geomicrobiol. J.*, **25**(2), 69-82.
16. Arning E.T., Lückge A., Breuer C., Gussone N., Birgel D., Peckmann J. (2009) Genesis of phosphorite crusts off Peru. *Mar. Geol.*, **262**(1-4), 68-81.
17. Baoumy H. (2011) Rare earth elements and sulfur and strontium isotopes of upper Cretaceous phosphorites in Egypt. *Cretac. Res.*, **32**, 368-377.
18. Barfod G.H., Albarede F., Knoll A.H., Xiao S., Telouk P., Frei R., Baker J. (2002) New Lu-Hf and Pb-Pb age constraints on the earliest animal fossils. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **201**, 203-212.
19. Baturin G.N. (1982) Phosphorites on the Sea Floor-Origin, Composition and Distribution. *Developments in Sedimentology*, V. 33, Elsevier; New York, 343 p.
20. Baturin G.N., Merkulov K.I., Chalov P.I. (1972) Radiometric evidence for recent formation of phosphatic nodules in marine shelf sediments. *Mar. Geol.*, **13**, 37-43.
21. Bau M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, **93**, 219-230.
22. Bau M., Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Pengeand Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Prec. Res.*, **79**, 37-55.
23. Bentor Y.K. (1980) Phosphorites-the unsolved problems. *Marine Phosphorites – Geochemistry, Occurrence, Genesis*. (Ed. Y.K. Bentor). *SEPM Spec. Publ.*, **29**, 3-18.
24. Bertram C.J., Elderfield H., Aldridge R.J., Conway Morris S. (1992) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and REEs in Silurian phosphatic fossils. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **113**, 239-249.
25. Bonnoit-Courtois C., Flicoteaux R. (1989) Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products. *Chem. Geol.*, **75**, 311-328.
26. Boynton W.V. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *Rare Earth Element Geochemistry*. Developments in Geochemistry. V. 2. Henderson P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 63-114.
27. Brookins D.G. (1989) Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. (Eds B.R. Lipin, G.A. McKay). Min. Soc. Am., Rev. Mineral., **21**, 221-225.
28. Chen D.F., Dong W.Q., Qi L., Chen G.Q., Chen X.P. (2003) Possible REE constraints on the depositional and

- diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna. *Chem. Geol.*, **201**, 103-118.
29. Chen D.F., Dong W.Q., Zhu B.Q., Chen X.P. (2004) Pb–Pb ages of Neoproterozoic Doushantuo phosphorites in South China: constraints on early metazoan evolution and glaciation events. *Prec. Res.*, **132**, 123-132.
 30. Cherkashina T.Yu., Khudonogova E.V., Revenko A.G., Letnikova E.F. (2006) Investigation of Geochemical Phosphorite Characteristics of Bokson-Khubsugul Basin Using X-ray Fluorescence Analysis. *Proc. of Conf. on X-ray Analysis*. Mongolia, 97-102.
 31. Cook P.J., Shergold J.H. (2005) Phosphate Deposits of the World. Proterozoic and Cambrian Phosphorites, V. 1. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 386 p.
 32. Črne A.E., Melezhik V.A., Prave A.R., Lepland A. (2013) Zaonega Formation: FAR-DEEP Holes 13A. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation: Vol. 2: The Core Archive of the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project Frontiers in Earth Sciences*. (Eds V.A. Melezhik et al.). Springer, 1008-1048.
 33. Elderfield H., Pagett R. (1986) Rare earth elements in Ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environments. *Sci. Total Environ.*, **49**, 175-197.
 34. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **54**, 971-991.
 35. Felitsyn S., Morad S. (2002) REE patterns in latest Neoproterozoic–early Cambrian phosphate concretions and associated organic matter. *Chem. Geol.*, **187**, 257-265.
 36. Flicoteaux R., Trompette R. (1998) Cratonic and foreland Early Cambrian phosphorites of West Africa: paleoceanographical and climatical contexts. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **139**, 107-120.
 37. Follmi K.B. (1996) The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Sci. Rev.*, **40**(1–2), 55-124.
 38. Frietsch R., Perdahl J.-A. (1995) Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types. *Ore Geology Reviews*. (9), 489-510.
 39. German C.R., Elderfield H. (1990) Application of the Ce anomaly as paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography*, **5**, 823-833.
 40. Graf J.L. Jr. (1978) Rare earth elements, iron formations and sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **42**, 1845-1850.
 41. Gómez-Peral L.E., Kaufman A.J., Poiré D.G. (2014) Paleoenvironmental implications of two phosphogenic events in Neoproterozoic sedimentary successions of the Tandilia System, Argentina. *Prec. Res.*, **252**, 88-106.
 42. Hippler D., Klügel A., Biedermann N., Guo Q., Franz G. (2014) Evaluating the primary and/or diagenetic origin of rare earth element abundances in Ediacaran to early Cambrian phosphate deposits, Yangtze Platform (South China) by LA-ICPMS. *Geophys. Res. Abs.*, **16**, EGU2014-15778.
 43. Holser W.T. (1997) Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **132**, 309-323.
 44. Ilyin A.V. (1998) Rare-earth geochemistry of “old” phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. *Chem. Geol.*, **144**, 243-256.
 45. Jiang S.-Y., Zhao H.-X., Chen Y.-Q., Yang T., Yang J.-H., Ling H.-F. (2007) Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China. *Chem. Geol.*, **244**, 584-604.
 46. Johannesson K.H., Hawkins Jr. D.L., Cortes A. (2006) Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns? *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **70**, 871-890.
 47. Joosu L., Lepland A., Kirsimäe K., Romashkin A.E., Roberts N.M.W., Martin A.P., Črne A.E. (2015) The REE-composition and petrography of apatite in 2 Ga Zaonega Formation, Russia: The environmental setting for phosphogenesis. *Chem. Geol.*, **395**, 88-107.
 48. Khan K.F., Dar S.A., Khan S.A. (2012) Rare earth element (REE) geochemistry of phosphorites of the Sonrai area of Paleoproterozoic Bijawar basin, Uttar Pradesh, India. *J. Rare Earths*, **30**, 507-514.
 49. Kolodny Y. (1981) Phosphorites. *The Sea, VII, The Oceanic Lithosphere*. Emiliani C. (Ed.). Wiley Interscience, New York, 981-1023.
 50. Kolodny Y., Luz B. (1992) Phosphate deposits, formation and diagenetic history. *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*. (Eds N. Clauer, S. Chaudhuri). Springer Verlag, 69-122.
 51. Koschinsky A., Stascheit A., Bau M., Halbach P. (1997) Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4079-4094.
 52. Lehmann B., Nägler T.F., Holland H.D., Wille M., Mao J., Pan J., Ma D., Dulski P. (2007) Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Geology*, **35**, 403-406.
 53. MacLeod K.G., Irving A.J. (1996) Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment. *J. Sed. Res.*, **66**, 948-988.
 54. MacRae N.D., Nesbitt H.W., Kronberg B.I. (1992) Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **109**, 585-591.
 55. Mazumdar A., Banerjee D.M., Schidlowski M., Balaram V. (1999) Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early Cambrian chert-phosphorite assemblages from the Lower Tal Formation of the Krol Belt (Lesser Himalaya, India). *Chem. Geol.*, **156**, 275-297.
 56. McArthur J.M., Walsh J.N. (1984) Rare-earth element geochemistry of the phosphorites. *Chem. Geol.*, **47**, 191-220.
 57. Melezhik V.A., Medvedev P.V., Svetov S.A. (2013) The Onega Basin. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation: Vol. 1: The Paleoproterozoic of Fennoscandia as Context for the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project Frontiers in Earth Sciences*. (Eds V.A. Melezhik et al.). Springer, 249-287.
 58. Michard A., Albarede F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.*, **55**, 51-60.
 59. Moffett J.W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nature*, **345**, 421-423.
 60. Morad S., Felitsyn S. (2001) Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. *Sedim. Geol.*, **143**, 259-264.
 61. Murray R.W., Buchholtz M.R., Gerlach D.C., Russ III G.P., Jones D.L. (1992) Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediments: assessing the influence of

- chemical fractionation during diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2657-2671.
62. Nelson G.J., Pufahl P.K., Hiatt E.E. (2010) Paleooceanographic constraints on Precambrian phosphorite accumulation, Baraga Group, Michigan, USA. *Sed. Geol.*, **226**, 9-21.
 63. Notholt A.J.G., Sheldon R.P., Davidson D.F. (1989) Phosphate Deposits of the World. *Phosphate Rock Resources*. V. 2. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 566 p.
 64. Piepgras D.J., Jacobsen S.B. (1992) The behavior of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1851-1862.
 65. Piper D.Z. (1974) Rare earth elements in the sedimentary cycle: a Summary. *Chem. Geol.*, **14**, 285-304.
 66. Rehtijarvi P. (1983) REE patterns for apatites from Proterozoic phosphatic metasediments, Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland.*, **55**(1), 77-82.
 67. Reynard B., Lecuyer C., Grandjean P. (1999) Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chem. Geol.*, **155**, 233-241.
 68. Riggs S.R. (1979) Phosphorite sedimentation in Florida a model phosphogenic system. *Econom. Geol.*, **74**, 285-314.
 69. Sheldon R.P. (1981) Ancient marine phosphates. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **9**, 251-284.
 70. Shields G., Stille P. (2001) Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.*, **175**, 29-48.
 71. Sholkovitz E.R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochem.*, **1**, 1-34.
 72. Sholkovitz E., Shen G.T. (1995) The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2749-2756.
 73. Sverjensky D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70-78.
 74. Wang K., Chatterton B.D.E., Attrep Jr. M., Orth C.J. (1993) Late Ordovician mass extinction in the Selwyn Basin, northwestern Canada: geochemical, sedimentological, and paleontological evidence. *Can. J. Earth Sci.*, **30**, 1870-1880.
 75. Watkins R.T., Nathan Y., Bremner J.M. (1995) Rare earth elements in phosphorite and associated sediment from the Namibian and South African continental shelves. *Mar. Geol.*, **129**, 111-128.
 76. Wright J., Schrader H., Holser W.T. (1987) Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 613-644.
 77. Xiao S., McFadden K.A., Peek S., Kaufman A.J., Zhou C., Jiang G., Hug J. (2012) Integrated chemostratigraphy of the Doushantuo Formation at the north-ern Xiaofenghe section (Yangtze Gorges, South China) and its implication for Ediacaran stratigraphic correlation and ocean redox models. *Prec. Res.*, **192-195**, 125-141.
 78. Xin H., Jiang S.-Y., Yang J.-H., Wu H.-P., Pi D.-H. (2015) Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphatic rocks in Neoproterozoic Ediacaran Doushantuo Formation in Zhangcunping section from western Hubei Province, South China. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **440**, 712-724.
 79. Xu L.G., Lehmann B., Mao J.W., Nägler T.F., Neubert N., Böttcher M.E., Escher P. (2012) Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment. *Chem. Geol.*, **318-319**, 45-59.
 80. Yang J.D., Tao X.C., Xue Y.S. (1997) Nd isotopic variations of Chinese seawater during Neoproterozoic through Cambrian. *Chem. Geol.*, **135**, 127-137.
 81. Yang J., Sun W., Wang Z., Xue Y., Tao X. (1999) Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater. *Prec. Res.*, **93**, 215-233.
 82. Zhu B., Jiang S.-Y., Yang J.-H., Pi D., Ling H.-F., Chen Y.-Q. (2014) Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian Niutitang Formation, NW Hunan Province, South China. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **398**, 132-143.